

Université de Montréal

**Spectroscopie micro-Raman d'apatites et d'orthophosphates**

par  
Gwenaël Malbec

Département de chimie  
Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures  
En vue de l'obtention du grade de  
Maître ès Sciences (M.Sc.) en chimie

Août 2006  
© Gwenaël Malbec, 2006



QD

3

U54

2007

V-006

1000 V-006

## AVIS

L'auteur a autorisé l'Université de Montréal à reproduire et diffuser, en totalité ou en partie, par quelque moyen que ce soit et sur quelque support que ce soit, et exclusivement à des fins non lucratives d'enseignement et de recherche, des copies de ce mémoire ou de cette thèse.

L'auteur et les coauteurs le cas échéant conservent la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent ce document. Ni la thèse ou le mémoire, ni des extraits substantiels de ce document, ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans l'autorisation de l'auteur.

Afin de se conformer à la Loi canadienne sur la protection des renseignements personnels, quelques formulaires secondaires, coordonnées ou signatures intégrées au texte ont pu être enlevés de ce document. Bien que cela ait pu affecter la pagination, il n'y a aucun contenu manquant.

## NOTICE

The author of this thesis or dissertation has granted a nonexclusive license allowing Université de Montréal to reproduce and publish the document, in part or in whole, and in any format, solely for noncommercial educational and research purposes.

The author and co-authors if applicable retain copyright ownership and moral rights in this document. Neither the whole thesis or dissertation, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms, contact information or signatures may have been removed from the document. While this may affect the document page count, it does not represent any loss of content from the document.

Université de Montréal  
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé :

**Spectroscopie micro-Raman d'apatites et d'orthophosphates**

Présenté par  
Gwenaël Malbec

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

.....  
Michel Lafleur, Président du jury

.....  
Christian Reber, Professeur de recherche

.....  
Radu Iftimie, Membre du jury

## Résumé :

### **Spectroscopie micro-Raman d'apatites et d'orthophosphates**

Dans la littérature, nous retrouvons un grand nombre d'études portant sur la synthèse de phosphates de calcium de type  $\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_y$ . Certains de ces composés sont des constituants naturels de l'os. Nous nous intéressons ici au comportement vibrationnel des anions  $\text{PO}_4^{3-}$  dans ces différents composés synthétiques et naturels. Les fréquences de vibration de cet anion sont de l'ordre de 420, 570, 940 et  $1020 \text{ cm}^{-1}$  pour un anion parfaitement tétraédrique. C'est la spectroscopie micro-Raman qui nous permet d'obtenir les spectres décrivant ce comportement vibrationnel. Les spectres Raman montrent des différences selon la voie de formation des phosphates et selon l'endroit de la surface que l'on analyse. Nous montrons également la variation de l'intensité et de la nature d'un mode de vibration de valence du lien P-O suivant une surface contenant os et tissu. L'utilisation de la spectroscopie micro-Raman permet une étude précise de ces variations. Les spectres Raman des composés  $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  et  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  et de l'hydroxyapatite de formule  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  offrent un signal clair pour le mode de vibration d'étirement symétrique de l'anion tétraédrique  $\text{PO}_4^{3-}$  à une fréquence approximative de  $960 \text{ cm}^{-1}$ . Une étude des variations de ce signal en fonction de la pression et de la température est réalisée. Les variations sont de l'ordre de  $0,6 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$  et de  $0,3 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ .

**Mots clés :** Apatites, orthophosphates, micro-Raman, fréquences de vibration, effet de la pression, effet de la température.

## Summary :

### **Micro-Raman spectroscopy of solid phosphates and apatites.**

We examine the vibrational spectroscopy of solid phosphates. Micro-Raman spectra allow us to obtain detailed vibrational information. The Raman spectra indicate differences according to the synthetic method used as well as the location on the surface of the material that is being analysed. The main vibrational frequencies are approximately 420, 570, 940 and 1020  $\text{cm}^{-1}$  for a perfectly tetrahedral anion. We show the variation of the intensity and of the nature of the vibrational modes on the surface of a sample which contains bone and tissue. Micro-Raman imaging leads to an accurate study of this variation. We compare our results with those obtained for actual bone samples, under identical experimental conditions. The micro-Raman spectra of  $\alpha\text{-(Ca}_3\text{(PO}_4\text{))}_2$  and  $\beta\text{-(Ca}_3\text{(PO}_4\text{))}_2$  and hydroxyapatite ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) show a distinct signal for the totally symmetric stretching mode of the tetrahedral  $\text{PO}_4^{3-}$  anion. We investigate the effect of an external pressure and of variable temperature on this signal. Shifts of approximately 0,6  $\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$  and 0,3  $\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$  are determined.

**Key words:** Apatites, calcium phosphate, micro-Raman spectroscopy, vibrationnal frequencies, pressure-dependant spectroscopy, temperature-dependant spectroscopy.

## Table des matières :

Résumé.....	iii
Summary.....	iv
Table des matières.....	v
Liste des tableaux.....	viii
Liste des figures.....	xi
Liste des abréviations.....	xix
 Chapitre 1 : Introduction.....	 1
1.1 Introduction générale : Apatites et phosphates de calcium.....	1
1.2 Spectroscopie vibrationnelle.....	2
1.3 Spectroscopie Raman et infrarouge des phosphates de calcium.....	5
1.4 Spectroscopie Raman et infrarouge des apatites.....	12
1.5 Ma recherche.....	16
 Chapitre 2 : Méthodologie et matériel expérimental.....	 18
2.1 Introduction.....	18
2.2 Spectroscopie micro-Raman.....	19
2.3 Spectroscopie infrarouge.....	19
2.4 Variation de paramètres externes, pression et température.....	20
2.5 Technique de cartographie et de l'étude confocale.....	22
2.6 Spectres Raman et infrarouge théoriques.....	22
 Chapitre 3 : Spectroscopie micro-Raman et infrarouge simple de composés utilisés comme substituts d'os : Apatites, phosphates de calcium et os naturels.....	     26

3.1 Introduction .....	26
3.2 Spectroscopie Raman et infrarouge de l'hydroxyapatite.....	27
3.3 Spectroscopie Raman et infrarouge du $\beta$ -TCP .....	49
3.4 Spectroscopie Raman et infrarouge de l' $\alpha$ -TCP .....	70
3.5 Spectroscopie Raman et infrarouge d'autres phosphates de calcium et d'os naturels.....	81
3.6 Bilan.....	86
Chapitre 4 : Effet de la pression et de la température externe sur le signal du mode de vibration totalement symétrique de différents phosphates.....	88
4.1 Introduction.....	88
4.2 Spectroscopie micro-Raman de l' $\alpha$ -TCP, du $\beta$ -TCP et de l'hydroxyapatite en fonction de la pression externe.....	89
4.3 Spectroscopie micro-Raman de l' $\alpha$ -TCP, du $\beta$ -TCP et de l'hydroxyapatite en fonction de la température.....	105
4.4 Bilan.....	112
Chapitre 5: Technique de la cartographie: Analyse à la surface et en profondeur d'une coupe d'os de synthèse et de tissu utilisant la spectroscopie micro-Raman.....	114
5.1 Introduction.....	114
5.2 Spectroscopie micro-Raman d'une coupe d'os synthétique et de tissu suivant une de ses coordonnées de surface.....	114
5.3 Étude confocale :Spectroscopie micro-Raman d'une coupe d'os synthétique et de tissu suivant la profondeur de l'échantillon.....	127
Chapitre 6 : Conclusion.....	129
Bibliographie.....	131



## Liste des tableaux :

<b>Tableau 1.1 :</b> Modes de vibration pour un anion $\text{PO}_4^{3-}$ parfaitement tétraédrique.....	4
<b>Tableau 1.2 :</b> Paramètres de maille de certaines apatites et phosphates de calcium.....	11
<b>Tableau 1.3 :</b> Inventaire des déplacements et attribution en spectroscopie Raman et IR pour l'hydroxyapatite (OHAp) de formule $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ .....	14
<b>Tableau 1.4 :</b> Comparaison des déplacements Raman et des absorptions IR du mode de vibration $\nu_1$ de l'anion $\text{PO}_4^{3-}$ .....	15
<b>Tableau 2.1 :</b> Présentation des composés utilisés pour notre étude.....	18
<b>Tableau 2.2:</b> Valeurs des coordonnées fractionnaires pour les atomes de calcium, phosphore et oxygène dans la maille de $\beta$ -TCP.....	24
<b>Tableau 2.3:</b> Valeurs des coordonnées spatiales pour les atomes de calcium, phosphore et oxygène dans la maille élémentaire de $\beta$ -TCP.....	25
<b>Tableau 3.1:</b> Récapitulatif des déplacements Raman en $\text{cm}^{-1}$ pour le mode de vibration $\nu_1$ de l'hydroxyapatite en poudre.....	32
<b>Tableau 3.2:</b> Récapitulatif des déplacements Raman en $\text{cm}^{-1}$ pour le mode de vibration $\nu_2$ de l'hydroxyapatite en poudre.....	34
<b>Tableau 3.3:</b> Récapitulatif des déplacements Raman en $\text{cm}^{-1}$ pour le mode de vibration $\nu_4$ de l'hydroxyapatite en poudre.....	36

<b>Tableau 3.4:</b> Récapitulatif des déplacements Raman en $\text{cm}^{-1}$ pour le mode de vibration $\nu_1$ de l'hydroxyapatite en pastille.....	41
<b>Tableau 3.5:</b> Récapitulatif des déplacements Raman en $\text{cm}^{-1}$ pour le mode de vibration $\nu_2$ de l'hydroxyapatite en pastille.....	43
<b>Tableau 3.6:</b> Récapitulatif des déplacements Raman en $\text{cm}^{-1}$ pour le mode de vibration $\nu_4$ de l'Hydroxyapatite en pastille.....	45
<b>Tableau 3.7:</b> Récapitulatif des déplacements Raman en $\text{cm}^{-1}$ pour le mode de vibration $\nu_1$ du $\beta$ -TCP en pastille.....	54
<b>Tableau 3.8:</b> Récapitulatif des déplacements Raman en $\text{cm}^{-1}$ pour le mode de vibration $\nu_2$ du $\beta$ -TCP en pastille.....	56
<b>Tableau 3.9:</b> Récapitulatif des déplacements Raman en $\text{cm}^{-1}$ pour le mode de vibration $\nu_4$ du $\beta$ -TCP en pastille.....	59
<b>Tableau 3.10:</b> Récapitulatif des déplacements Raman en $\text{cm}^{-1}$ pour le mode de vibration $\nu_1$ du $\beta$ -TCP(3).....	63
<b>Tableau 3.11:</b> Récapitulatif des déplacements Raman en $\text{cm}^{-1}$ pour le mode de vibration $\nu_2$ du $\beta$ -TCP(3).....	65
<b>Tableau 3.12:</b> Récapitulatif des déplacements Raman en $\text{cm}^{-1}$ pour le mode de vibration $\nu_4$ du $\beta$ -TCP(3).....	67
<b>Tableau 3.13:</b> Récapitulatif des déplacements Raman en $\text{cm}^{-1}$ pour le mode de vibration $\nu_1$ de l' $\alpha$ -TCP.....	74

<b>Tableau 3.14:</b> Récapitulatif des déplacements Raman en $\text{cm}^{-1}$ pour le mode de vibration $\nu_2$ de l' $\alpha$ -TCP.....	75
--	----

<b>Tableau 3.15:</b> Récapitulatif des déplacements Raman en $\text{cm}^{-1}$ pour le mode de vibration $\nu_4$ de l' $\alpha$ -TCP.....	78
--	----

<b>Tableau 4.1:</b> Récapitulatif de l'évolution des maxima des pics du mode de vibration $\nu_1$ des trois composés analysés en fonction de la pression.....	103
---	-----

<b>Tableau 4.2:</b> Récapitulatif de l'évolution des largeurs à mi-hauteur des pics du mode de vibration $\nu_1$ des trois composés analysés en fonction de la pression.....	104
--	-----

<b>Tableau 4.3:</b> Récapitulatif de la variation du maximum des pics du mode de vibration $\nu_1$ des trois composés analysés en fonction de la température.....	111
---	-----

## Liste des figures :

**Figure 1.1:** Les quatre modes de vibration de l'anion tétraédrique de phosphate :  $\text{PO}_4^{3-}$ ...3

**Figure 1.2:** Exemple d'un type d'anion de phosphate «tétraédrique» pour l' $\alpha$ -TCP.....9

**Figure 1.3:** Exemple d'un type d'anion de phosphate «tétraédrique» pour l' $\alpha$ -TCP.....10

**Figure 1.4:** Spectre Raman de l'hydroxyapatite (OHAp) obtenu en utilisant une longueur d'onde d'excitation  $\lambda_{\text{exc}}=782$  nm.....13

**Figure 2.1:** Montage de presse à diamant permettant d'appliquer de la pression sur nos composés.....21

**Figure 2.2:** Structure du  $\beta$ -TCP, vue de dessus.....23

**Figure 3.1:** Spectre Raman de l'hydroxyapatite en pastille (OHAp) obtenu avec  $\lambda_{\text{exc}}=782$  nm.....27

**Figure 3.2:** Spectre Raman de l'hydroxyapatite en poudre (OHAp) obtenu avec  $\lambda_{\text{exc}}=782$  nm.....28

**Figure 3.3:** Spectres Raman de l'hydroxyapatite en poudre (OHAp) pris à plusieurs endroits (A à D) de l'échantillon et obtenu avec  $\lambda_{\text{exc}}=782$  nm.....29

**Figure 3.4:** Agrandissement du spectre de l'hydroxyapatite en poudre (OHAp) aux énergies du mode de vibration  $\nu_1$ . Apparaissent les courbes rouges (profils de Voigt) permettant de reproduire au mieux ce mode de vibration.....30

<b>Figure 3.5:</b> Agrandissement du spectre de l'hydroxyapatite (OHAp) en poudre (courbe noire) aux énergies du mode de vibration $\nu_1$ . Apparaissent les courbes rouges (profils de Voigt) permettant de reproduire au mieux ce mode de vibration.....	31
<b>Figure 3.6:</b> Agrandissement du spectre de l'hydroxyapatite en poudre (OHAp) aux énergies du mode de vibration $\nu_2$ . Apparaissent les courbes rouges (profils de Voigt) permettant de reproduire au mieux ce mode de vibration.....	33
<b>Figure 3.7:</b> Agrandissement du spectre de l'hydroxyapatite en poudre (OHAp) aux énergies du mode de vibration $\nu_4$ . Apparaissent les courbes rouges (profils de Voigt) permettant de reproduire au mieux ce mode de vibration.....	35
<b>Figure 3.8:</b> Spectres Raman de l'hydroxyapatite en pastille (OHAp) pris en plusieurs endroits (A à D) de l'échantillon et obtenu avec $\lambda_{exc} = 782 \text{ nm}$ .....	38
<b>Figure 3.9:</b> Agrandissement du spectre de l'hydroxyapatite en pastille (OHAp) aux énergies du mode de vibration $\nu_1$ . Apparaît la courbe rouge (profils de Voigt) permettant de reproduire au mieux ce mode de vibration.....	39
<b>Figure 3.10:</b> Agrandissement du spectre de l'hydroxyapatite en pastille (OHAp) aux énergies du mode de vibration $\nu_1$ . Apparaît la courbe rouge (profils de Voigt) permettant de reproduire au mieux ce mode de vibration.....	40
<b>Figure 3.11:</b> Agrandissement du spectre de l'hydroxyapatite en pastille (OHAp) aux énergies du mode de vibration $\nu_2$ . Apparaissent les courbes rouges (profils de Voigt) permettant de reproduire au mieux ce mode de vibration.....	42
<b>Figure 3.12:</b> Agrandissement du spectre de l'hydroxyapatite en pastille (OHAp) aux énergies du mode de vibration $\nu_4$ . Apparaissent les courbes rouges (profils de Voigt) permettant de reproduire au mieux ce mode de vibration.....	44

<b>Figure 3.13:</b> Spectre Raman calculé de l'hydroxyapatite (OHAp).....	47
<b>Figure 3.14:</b> Spectre Infrarouge de l'hydroxyapatite (OHAp).....	48
<b>Figure 3.15:</b> Spectres Raman du $\beta$ -TCP en poudre obtenu avec $\lambda_{exc}=782\text{ nm}$ .....	49
<b>Figure 3.16:</b> Spectres Raman du $\beta$ -TCP en pastille obtenu avec $\lambda_{exc}=782\text{ nm}$ .....	50
<b>Figure 3.17:</b> Spectres Raman du $\beta$ -TCP en pastille mesurés à plusieurs endroits (A à D) de l'échantillon avec $\lambda_{exc}=782\text{ nm}$ .....	51
<b>Figure 3.18:</b> Agrandissement du spectre du $\beta$ -TCP en pastille en poudre aux énergies du mode de vibration $\nu_1$ . Apparaissent les courbes (profils de Voigt) permettant de reproduire au mieux ce mode de vibration.....	52
<b>Figure 3.19:</b> Agrandissement du spectre du $\beta$ -TCP en pastille aux énergies du mode de vibration $\nu_1$ . Apparaissent les courbes rouges (profils de Voigt) permettant de reproduire au mieux ce mode de vibration.....	53
<b>Figure 3.20:</b> Agrandissement du spectre du $\beta$ -TCP en pastille aux énergies du mode de vibration $\nu_2$ . Apparaissent les courbes (profils de Voigt) permettant de reproduire au mieux ce mode de vibration.....	55
<b>Figure 3.21:</b> Agrandissement du spectre du $\beta$ -TCP en pastille aux énergies du mode de vibration $\nu_4$ . Apparaissent les courbes rouges (profils de Voigt) permettant de reproduire au mieux ce mode de vibration.....	58
<b>Figure 3.22:</b> Spectres Raman du $\beta$ -TCP en poudre (3) mesurés à plusieurs endroits (A à D) de l'échantillon avec $\lambda_{exc}=782\text{ nm}$ .....	60

<b>Figure 3.23:</b> Agrandissement du spectre du $\beta$ -TCP(3) en poudre aux énergies du mode de vibration $\nu_1$ . Apparaissent les courbes rouges (profils de Voigt) permettant de reproduire au mieux ce mode de vibration.....	61
<b>Figure 3.24:</b> Agrandissement du spectre du $\beta$ -TCP(3) en poudre aux énergies du mode de vibration $\nu_1$ . Apparaissent les courbes rouges (profils de Voigt) permettant de reproduire au mieux ce mode de vibration.....	62
<b>Figure 3.25:</b> Agrandissement du spectre du $\beta$ -TCP(3) en poudre aux énergies du mode de vibration $\nu_2$ . Apparaissent les courbes rouges (profils de Voigt) permettant de reproduire au mieux ce mode de vibration.....	64
<b>Figure 3.26:</b> Agrandissement du spectre du $\beta$ -TCP(3) en poudre aux énergies du mode de vibration $\nu_1$ . Apparaissent les courbes rouges (profils de Voigt) permettant de reproduire au mieux ce mode de vibration.....	66
<b>Figure 3.27:</b> Spectre Raman calculé du $\beta$ -TCP.....	68
<b>Figure 3.28:</b> Spectre infrarouge du $\beta$ -TCP.....	69
<b>Figure 3.29:</b> Spectres Raman de l' $\alpha$ -TCP en poudre obtenu avec $\lambda_{exc}= 782$ nm.....	70
<b>Figure 3.30:</b> Spectres Raman de l' $\alpha$ -TCP en poudre pris en plusieurs endroits (A à D) de l'échantillon et obtenu avec $\lambda_{exc}= 782$ nm.....	71
<b>Figure 3.31:</b> Agrandissement du spectre de l' $\alpha$ -TCP en poudre aux énergies du mode de vibration $\nu_1$ . Apparaissent les courbes rouges (profils de Voigt) permettant de reproduire au mieux ce mode de vibration.....	72

<b>Figure 3.32:</b> Agrandissement du spectre de l' $\alpha$ -TCP aux énergies du mode de vibration $\nu_1$ .....	73
<b>Figure 3.33:</b> Agrandissement du spectre de l' $\alpha$ -TCP aux énergies du mode de vibration $\nu_2$ . Apparaissent les courbes (profils de Voigt) permettant de reproduire au mieux ce mode de vibration.....	75
<b>Figure 3.34:</b> Agrandissement du spectre de l' $\alpha$ -TCP aux énergies du mode de vibration $\nu_4$ . Apparaissent les courbes rouges (profils de Voigt) permettant de reproduire au mieux ce mode de vibration.....	77
<b>Figure 3.35:</b> Spectre Raman calculé de l' $\alpha$ -TCP.....	79
<b>Figure 3.36:</b> Spectre calculé de l' $\alpha$ -TCP centré sur le mode de vibration $\nu_1$ .....	80
<b>Figure 3.37:</b> Spectre Raman du $\beta$ -TCP en poudre (30) obtenu avec $\lambda_{exc}=782\text{ nm}$ .....	81
<b>Figure 3.38:</b> Spectre Raman du $\text{Ca}_3\text{PO}_4$ en pastille obtenu avec $\lambda_{exc}=782\text{ nm}$ .....	82
<b>Figure 3.39:</b> Spectre Raman de l'hydroxyapatite carbonaté en pastille obtenu avec $\lambda_{exc}=782\text{ nm}$ .....	83
<b>Figure 3.40:</b> Spectre Raman d'un os naturel en pastille obtenu avec $\lambda_{exc}=782\text{ nm}$ .....	84
<b>Figure 3.41:</b> Spectre Raman d'un os naturel en pastille obtenu avec $\lambda_{exc}=782\text{ nm}$ .....	85
<b>Figure 3.42:</b> Spectre Raman d'un os naturel en pastille obtenu avec $\lambda_{exc}=782\text{ nm}$ .....	86
<b>Figure 4.1:</b> Variation du mode de vibration $\nu_1$ de l'hydroxyapatite en fonction de la pression.....	89



**Figure 4.2:** Déplacement Raman du mode de vibration  $\nu_1$  ( $a_1$ ) de l'hydroxyapatite en fonction de la pression.....91

**Figure 4.3:** Évolution de la largeur à mi-hauteur de la bande  $\nu_1$  en fonction de la pression.....93

**Figure 4.4:** Variation du mode de vibration  $\nu_1$  de l' $\alpha$ -TCP en fonction de la pression appliquée.....95

**Figure 4.5:** Valeur des maxima de chacun des pics élémentaires constituant le mode de vibration  $\nu_1$  de l' $\alpha$ -TCP en fonction de la pression appliquée.....96

**Figure 4.6:** Évolution de la largeur à mi-hauteur de la bande  $\nu_1$  de l' $\alpha$ -TCP en fonction de la pression.....98

**Figure 4.7:** Évolution de la largeur à mi-hauteur de la bande  $\nu_1$  de l' $\alpha$ -TCP en fonction de la pression.....99

**Figure 4.8:** Variation du mode de vibration  $\nu_1$  de l' $\alpha$ -TCP en fonction de la pression externe.....100

**Figure 4.9:** Valeur des maxima de chacun des pics élémentaires constituant le mode de vibration  $\nu_1$  de l' $\beta$ -TCP en fonction de la pression appliquée.....101

**Figure 4.10:** Évolution de la largeur à mi-hauteur de la bande  $\nu_1$  du  $\beta$ -TCP en fonction de la pression.....102

**Figure 4.11:** Spectres de l'hydroxyapatite centrés sur  $\nu_1$  en fonction de la température.....105

<b>Figure 4.12:</b> Variation des maxima du mode de vibration $\nu_1$ de l'hydroxyapatite en fonction de la température.....	106
<b>Figure 4.13:</b> Spectres de l' $\alpha$ -TCP en fonction de la température centrés sur $\nu_1$ .....	107
<b>Figure 4.14:</b> Variation des maxima du mode de vibration $\nu_1$ de l' $\alpha$ -TCP en fonction de la température.....	108
<b>Figure 4.15:</b> Spectres de l' $\beta$ -TCP en fonction de la température centrés sur $\nu_1$ .....	109
<b>Figure 4.16:</b> Variation des maxima du mode de vibration $\nu_1$ du $\beta$ -TCP en fonction de la température.....	110
<b>Figure 5.1:</b> Photo de l'échantillon coupe d'os et tissu.....	115
<b>Figure 5.2:</b> Image représentant un agrandissement de la zone d'étude 1 à la surface de l'échantillon.....	116
<b>Figure 5.3:</b> Spectres mesurés le long d'une coordonnée l'échantillon de coupe d'os et de tissu sur la zone nommée 1.....	117
<b>Figure 5.4:</b> Variation de l'aire du signal du mode de vibration $\nu_1$ dans la gamme énergétique de 940 à 954 $\text{cm}^{-1}$ .....	118
<b>Figure 5.5:</b> Variation de l'aire du signal du mode de vibration $\nu_1$ dans la gamme énergétique de 954 à 977 $\text{cm}^{-1}$ .....	119
<b>Figure 5.6:</b> Variation de l'aire du signal du mode de vibration $\nu_1$ dans la gamme énergétique de 993 à 1007 $\text{cm}^{-1}$ .....	120

<b>Figure 5.7:</b> Image représentant un agrandissement de la zone d'étude 3 à la surface de l'échantillon.....	121
<b>Figure 5.8:</b> Spectres mesurés le long d'une coordonnée l'échantillon de coupe d'os et de tissu sur la zone nommée 1.....	122
<b>Figure 5.9:</b> Variation de l'aire du signal du mode de vibration $\nu_1$ dans la gamme énergétique de 952 à 974 $\text{cm}^{-1}$ .....	123
<b>Figure 5.10:</b> Variation de l'aire du signal du mode de vibration $\nu_1$ dans la gamme énergétique de 992 à 1009 $\text{cm}^{-1}$ .....	124
<b>Figure 5.11:</b> Variation de l'aire du signal du mode de vibration $\nu_1$ dans la gamme énergétique de 932 à 956 $\text{cm}^{-1}$ .....	125
<b>Figure 5.12:</b> Variation de l'aire du signal du mode de vibration $\nu_1$ dans la gamme énergétique de 955 à 977 $\text{cm}^{-1}$ .....	126
<b>Figure 5.13:</b> Évolution du spectre de l'échantillon coupe d'os et de tissu en fonction de la profondeur.....	127
<b>Figure 5.14:</b> Variation de l'aire du signal du mode de vibration $\nu_1$ dans la gamme énergétique de 928 à 1018 $\text{cm}^{-1}$ .....	128

### Liste des abréviations:

- OCP : Octacalcium phosphate de stoechiométrie  $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- OHAp : Hydroxyapatite de stoechiométrie  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
- DCPD : Dicalcium phosphate dihydrate de stoechiométrie  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- DCPA : Dicalcium phosphate anhydre de stoechiométrie  $\text{CaHPO}_4$
- TCPA : Tricalcium phosphate anhydre de stoechiométrie  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
- $\alpha$ -TCP : Tricalcium phosphate de stoechiométrie  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , phase  $\alpha$
- $\beta$ -TCP: Tricalcium phosphate de stoechiométrie  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , phase  $\beta$
- ClAp : Chloroapatite de stoechiométrie  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$
- FAp : Fluoroapatite de stoechiométrie  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$
- Å : Angström soit  $10^{-10}$  mètre
- $\text{cm}^{-1}$  : Centimètre réciproque unité en nombre d'onde de  $\nu$
- kbar : Unité de pression, kilobar
- K : Kelvin, unité de température

## Chapitre 1 : Introduction

---

### *1.1 Introduction générale : Apatites et phosphates de calcium*

La famille de composés des apatites, et plus largement, des phosphates de calcium est très répandue et étudiée depuis plus d'un siècle. Il faut attribuer ces nombreuses études au fait que ces composés ont des caractéristiques, ainsi que des applications bien particulières et concrètes. En effet, ils font partie des composants minéraux essentiels des os et dents d'êtres humains et également d'animaux. C'est ainsi que l'on retrouve nombre de ces composés lors du processus de calcification (dépôt de calcium dans les tissus), mais également et surtout comme matériau primaire biocompatible lors de greffes osseuses. La complexité de ces composés réside dans la multitude de substitutions qui peuvent s'effectuer à partir d'un composé initial. Il est facilement possible de substituer l'anion  $X^-$  d'une apatite  $Ca_5(PO_4)_3X$ ,  $X^-$  étant  $OH^-$ ,  $Cl^-$ ,  $F^-$  ou autre anion. Pour les anions  $Cl^-$  et  $F^-$ , on obtient des composés qui ont été dopés avec de l'antimoine ou du manganèse. Ces matériaux dopés sont appliqués dans la confection de tubes de fluorescence<sup>1</sup>, et lorsque qu'ils sont dopés par de l'holmium ou du néodyme, ces solides trouvent une application dans la confection de matériaux laser<sup>2</sup>. Il est également possible de substituer le cation  $Ca^{2+}$  par le  $Ba^{2+}$ , le  $Sr^{2+}$  ou encore le  $Pb^{2+}$  sans que cela change de façon fondamentale la structure du composé. Il en est de même pour l'anion tétraédrique  $PO_4^{3-}$ . Il est remplaçable par le vanadate  $VO_4^{3-}$  ou encore par l'arsenate  $AsO_4^{3-}$ . Nous obtenons alors de nouveaux composés qui n'appartiennent plus à la famille des phosphates mais dont la structure et les caractéristiques sont similaires.

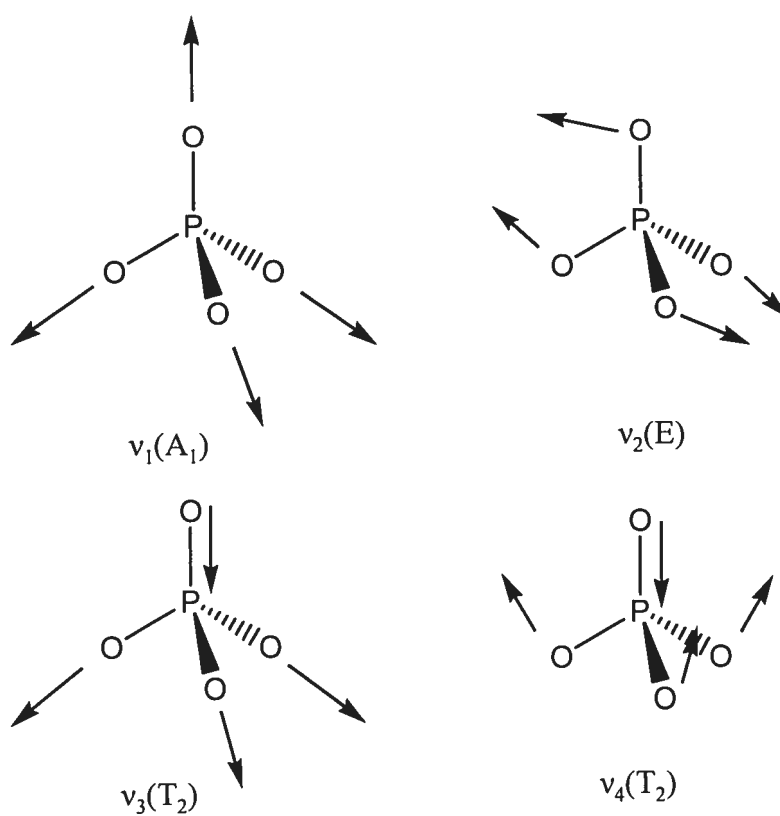
La chimie des apatites est relativement ancienne puisque l'on date la résolution de la première structure au début des années 1930 pour l'apatite basique, de formule  $Ca_5(PO_4)_3F$ . Ce composé a une structure hexagonale et cristallise dans le groupe d'espace  $P6_3/m$  ( $a = 9,4 \text{ \AA}$  et  $c = 6,9 \text{ \AA}$  avec deux formules par maille,  $Z=2$ ). À cette époque, la spectroscopie infrarouge (IR) est encore très faiblement utilisée, et la spectroscopie Raman vient tout juste d'être découverte.

## 1.2 Spectroscopie vibrationnelle

Les méthodes de spectroscopie vibrationnelle permettent d'obtenir des informations détaillées sur l'anion  $\text{PO}_4^{3-}$ . Chaque mode de vibration de l'anion possède une énergie particulière diffusant à une longueur d'onde bien précise en spectroscopie Raman, et absorbant à une longueur d'onde précise en IR. Nous déterminons ces énergies de vibration par spectroscopie vibrationnelle. Il est également possible de tirer d'autres informations des spectres. Nous pouvons par exemple, au sein d'un même composé, essayer de discerner plusieurs anions  $\text{PO}_4^{3-}$  très légèrement différents par leur environnement chimique. Pour les apatites et les phosphates de calcium, nous avons, durant notre recherche, analysé les modes de vibration de l'anion tétraédrique  $\text{PO}_4^{3-}$ . Pour chaque molécule comportant  $N$  atomes, il existe  $3N-6$  modes de vibration. L'anion  $\text{PO}_4^{3-}$  a un total de neuf modes de vibrations. Les symétries de ces modes dans le groupe ponctuel sont  $A_1$ ,  $E$  et deux fois  $T_2$ , comme présentées au tableau 1.1. Ces quatre symétries renvoient à un total de neuf énergies de vibration car, pour un anion  $\text{PO}_4^{3-}$  donné, non parfaitement tétraédrique, la symétrie  $A$  donnera accès à une énergie de vibration, la symétrie  $E$  donnera deux énergies de vibration et la symétrie  $T_2$  donnera trois énergies de vibration.

Les quatre modes de vibration sont actifs en spectroscopie Raman et les deux modes de symétrie  $T_2$  sont actifs en spectroscopie IR. La spectroscopie Raman donne donc des informations sur l'ensemble des modes de vibration et sera la méthode centrale de ce projet. Le mode de vibration  $\nu_1$  n'est pas dégénéré et une seule bande de diffusion Raman est observée, même si un anion  $\text{PO}_4^{3-}$  n'est pas parfaitement tétraédrique. Le nombre de maxima pour ce mode de vibration doit donc correspondre au nombre d'anions de phosphates inéquivalents dans une structure donnée.

On peut donner les coordonnées normales des anions  $\text{PO}_4^{3-}$  dans le groupe de symétrie  $T_d$ . Chaque mode de vibration de l'anion  $\text{PO}_4^{3-}$  est illustré à la figure 1.1. Pour les modes de vibration dégénérés, seulement une composante de la coordonnée normale est montrée à la figure 1.1.



**Figure 1.1** : Les quatre modes de vibration de l'anion  $\text{PO}_4^{3-}$ .

**Tableau 1.1 :** Modes de vibration pour un anion  $\text{PO}_4^{3-}$  parfaitement tétraédrique<sup>3</sup>

Mode	Description, représentation irréductible	Fréquence de vibration ( $\text{cm}^{-1}$ )	Activité
$\nu_1$	Étirement $A_1$	940	Raman
$\nu_2$	Déformation E	420	Raman
$\nu_3$	Étirement $T_2$	1020	IR+Raman
$\nu_4$	Déformation $T_2$	570	IR+Raman

On observe souvent plusieurs transitions Raman dans le domaine du mode  $\nu_1$ . Il est possible à partir de l'intensité de chacune de ces bandes d'estimer la proportion d'anions correspondant à cette transition. Cette information est très utile lorsque l'on analyse des composés substitués. Par exemple, dans les composés du type  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})$ , il est possible de suivre la proportion d'anions de vanadate dans l'hydroxyapatite pour ces composés<sup>5</sup>.



### ***1.3 Spectroscopie Raman et infrarouge des phosphates de calcium :***

Cette section présente les différents types de phosphates de calcium et d'apatites que l'on rencontre le plus fréquemment dans la littérature et qui sont le plus souvent utilisés aujourd'hui pour la greffe osseuse. Nous résumons également les différents travaux déjà effectués en spectroscopie pour tous ces composés. Un travail de référence important a été réalisé dans les années 1970 par J.C Elliott et constitue un véritable recueil de tous ces composés<sup>4</sup>. Nous y trouvons la plupart des données de référence cristallographiques et spectroscopiques : toutes les structures sont résumées au tableau 1.2.

Le phosphate de formule  $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (ou OCP) est un composé découvert en 1836 par Bjerrum mais son existence n'a été internationalement acceptée que vers le milieu du 20<sup>e</sup> siècle. Son utilité n'a été appréciée que tardivement au début des années 1960. Aujourd'hui, on utilise ce composé lors de la synthèse de l'hydroxyapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (OHAp), où il joue le rôle d'intermédiaire dans la précipitation de l'apatite. Comprendre ce processus en détail est donc essentiel pour connaître de manière précise la minéralisation des dents ou des os ou la reminéralisation dans le cas d'os ou de dents défectueux. Le spectre IR de l'OCP ainsi que l'attribution de ses bandes ont été publiés par Fowler et al. en 1966<sup>6</sup>. Les fréquences de vibration les plus importantes de l'ion  $\text{HPO}_4^{2-}$  sont 865 et 910  $\text{cm}^{-1}$ . Comme cet ion n'existe pas dans l'OHAp, ces bandes constituent un bon indicateur de présence d'OCP lors de l'analyse spectroscopique au cours d'une minéralisation. D'autres études ont porté sur la comparaison des spectres IR pour l'OCP et son homologue deutéré à des températures entre 20 et  $-180^\circ\text{C}$  vers la fin des années 1960<sup>7,8</sup>. Ce n'est qu'une dizaine d'année plus tard, en 1980<sup>9</sup>, qu'une nouvelle étude a amélioré la précision des données déjà publiées et attribué la totalité des transitions de l'OCP observées en spectroscopie IR. Une autre étude affirme qu'il existe deux polymorphes d'OCP<sup>10</sup> avec deux mailles différentes. Effectivement, il apparaît qu'il existe deux bandes de vibrations différentes pour chacun des quatre modes de vibration de l'anion  $\text{HPO}_4^{2-}$ . La distinction se situe au niveau de la position des bandes ainsi qu'au niveau de leurs intensités. On observe une différence maximale de 14  $\text{cm}^{-1}$  entre deux bandes correspondantes. Il existe donc les isomorphes OCP(A) et OCP(B). De plus, il est

à noter que plusieurs études ont été réalisées sur ce composé, utilisant la spectroscopie RMN du solide<sup>11</sup>.

Le phosphate de formule  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ou DCPD), dit brushite (terme utilisé pour le minéral DCPD) fut découvert en 1865 par le minéralogiste américain G. J. Brush<sup>12</sup>. On peut le retrouver en faible quantité dans certaines roches et incrusté dans d'anciens os, ainsi que lors de quelques calcifications. Il peut être utilisé en tant qu'intermédiaire lors de la précipitation d'OHAp, ou encore lors de la minéralisation apatite ainsi que durant les procédés de dissolution<sup>13, 14</sup>. La première structure à être donnée pour ce composé (groupe d'espace centrosymétrique) ne coïncidait pas avec certains résultats expérimentaux<sup>15</sup>. En effet, l'absence d'un centre de symétrie a été prouvée<sup>16</sup> en 1962 et a confirmé un groupe d'espace monoclinique.

Comme pour l'OCP, l'étude du spectre IR a été effectuée à des températures variant de 20 à  $-180^\circ\text{C}$ <sup>17</sup>. La comparaison des spectres du DCPD et de son homologue deutéré<sup>18</sup> a également été réalisée. Ces études prouvent qu'il existe dans une même maille deux molécules d'eau dont l'environnement chimique est inéquivalent. Il existe également sur les spectres infrarouges des bandes indiquant qu'il n'y a pas de centre de symétrie pour l'anion  $\text{HPO}_4^{2-}$  dans ce solide<sup>19</sup>. De plus, il existe une parfaite superposition des bandes IR avec celles obtenues par spectroscopie Raman, ce qui souligne une fois de plus l'absence d'un centre d'inversion. Comme pour la plupart des composés présentés, plusieurs études, réalisées dans la première moitié du 20<sup>e</sup> siècle ont été corrigées. Les fréquences et attributions précises des transitions observées dans les spectres IR et Raman n'ont été publiées qu'à la fin des années 1960. Enfin, plusieurs études de ce composé ont été réalisées à l'aide de la spectroscopie RMN solide du  $^{31}\text{P}$ <sup>20,21</sup>.

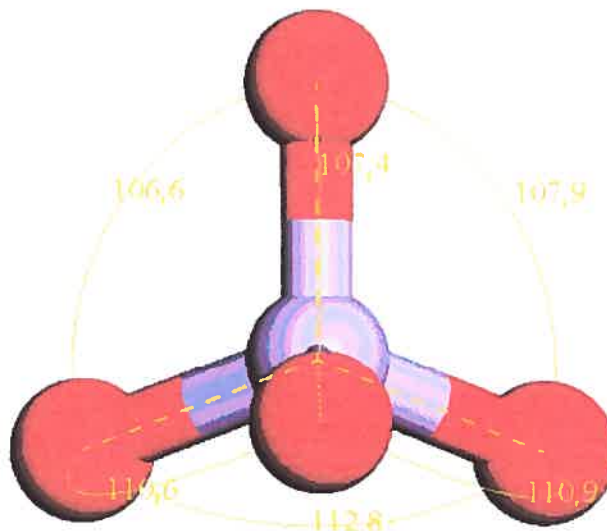
Ce phosphate existe également sous une forme anhydre (DCPA) avec la stoechiométrie  $\text{CaHPO}_4$ . Ce minéral appelé monetite fut découvert en 1882 sur les îles de Moneta à l'ouest de la Jamaïque<sup>22</sup>. À la différence des composés décrits plus haut, le DCPA n'a pas les mêmes propriétés et n'a pas de rôle à jouer dans la calcification. On ne le retrouve pas dans la composition des dents<sup>23</sup>. Ce composé est plus difficile à cristalliser que son

homologue hydraté, mais est également moins soluble à pression et température normales. Deux structures différentes ont été détectées. La première a été obtenue à la température de la pièce, et dans ces conditions, le DCPA cristallise dans une maille triclinique, groupe d'espace  $P\bar{1}$ <sup>24</sup>. L'autre structure répertoriée a été obtenue à basse température (-130 °C), et sous ces conditions, le DCPA cristallise dans une maille triclinique différente, mais dans le groupe d'espace  $P_1$ <sup>25</sup>. Il existe donc deux types de structures en fonction de la température et une transition de phase pour le composé DCPA. Une étude a été réalisée à ce sujet, et les résultats démontrent que cette transition de phase s'effectue entre 0 et 20 °C<sup>26</sup>. Pour chacune des deux structures rencontrées, il y a quatre formules par maille.

La structure du composé à haute température consiste en un réseau tri-dimensionnel d'anions tétraédriques  $PO_4^{3-}$  tenus par des cations  $Ca^{2+}$ . À basse température, la structure perd son centre de symétrie, et un réarrangement a lieu en relation avec la position des atomes d'hydrogène. Les spectres IR à 25 et -195 °C dans le domaine de 4000 à 300  $cm^{-1}$  ont été mesurés pour le DCPA et pour son homologue deutéré<sup>27,28</sup>. Les spectres Raman de ce composés ont également été étudiés<sup>9,27</sup>.

Le composé anhydre de formule  $Ca_3(PO_4)_2$  est abrégé TCPA. Nous spécifions anhydre pour être capable de différencier plusieurs composés avec des ratios Ca/P identiques. Ici, ce ratio est de 1,5. Le TCPA est lui aussi connu sous forme d'un minéral naturel, de nom whitlockite et découvert en 1932 par Trömel<sup>29</sup>. Ce nom a été donné à tout composé de formule  $Ca_3(PO_4)_3$  sans différenciation, mais en utilisant des techniques d'analyse plus avancées, on a découvert des différences structurales permettant ainsi d'appeler whitlockite les minéraux, ou composés de synthèse similaires dans lesquels le  $Mg^{2+}$  et le  $HPO_4^{2-}$  jouent un rôle structural. Tout composé de formule  $Ca_3(PO_4)_3$  sera donc par la suite appelé TCP. Le composé existe sous deux structures différentes, laissant ainsi place à deux polymorphes pour le TCP. Ces deux polymorphes se nomment alors  $\alpha$ -TCP et  $\beta$ -TCP. Le  $\beta$ -TCP est la forme thermodynamiquement stable entre la température de la pièce et 1125 °C alors que l' $\alpha$ -TCP représente la forme cinétiquement stable de 1125 à 1430 °C. Cette transition de phase fut découverte en 1959<sup>30</sup>. Le rôle de ces composés est

similaire à ceux présentés ci-dessus, à savoir que la Whitlockite joue un rôle important dans la calcification et fait partie de la composition des dents<sup>31,32,33</sup>. Les deux polymorphes du TCP sont présents dans les os. Les structures de ces deux polymorphes ont été connues relativement tard par le groupe de recherche de Brown en 1977<sup>34</sup> pour l' $\alpha$ -TCP et en 1973<sup>35</sup> pour le  $\beta$ -TCP. Le  $\beta$ -TCP cristallise dans le groupe d'espace rhomboédrique  $R_3c$  et comporte 21 formules par maille. Sa structure a été initialement décrite comme étant une distorsion de la structure du composé de stoechiométrie  $Ba_3(VO_4)_2$ <sup>37</sup>. L' $\alpha$ -TCP cristallise dans le groupe d'espace monoclinique  $P2_1/a$  et comporte 24 formules par maille élémentaire. Une erreur avait été faite lors de la détermination initiale<sup>36</sup> de la structure pour ce composé. Celle-ci indiquait alors un paramètre de maille  $b' = b/3$ , et on ne comptait alors que 8 formules par maille. Nous présentons aux figures 1.2 et 1.3 les valeurs des distances P-O et celles des angles O-P-O pour un type d'anion  $PO_4^{3-}$  de l' $\alpha$ -TCP.



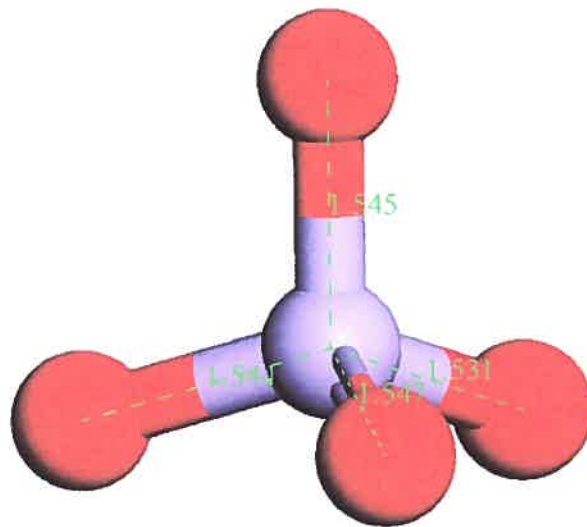
**Figure 1.2 :** Exemple d'un type d'anion de phosphate tétraédrique déformé pour l' $\alpha$ -TCP. Valeurs des différents angles O-P-O de l'anion.

La structure du composé  $\alpha$ -TCP est reliée à celle de nombreux phosphates de calcium. En effet, imbriquée dans la maille élémentaire de celle-ci, nous retrouvons la maille élémentaire de la Glaserite de formule  $K_3Na(SO_4)_2$ . La structure de l' $\alpha$ -TCP est également reliée à celle des apatites, et nous retrouvons également le motif élémentaire de cette famille dans la maille de l' $\alpha$ -TCP.

Une des différences majeures existant entre les deux polymorphes  $\alpha$ -TCP et  $\beta$ -TCP est le volume. En effet, alors que le volume d'une maille de  $\beta$ -TCP est  $168 \text{ \AA}^3$ , le volume est de  $180 \text{ \AA}^3$  pour l' $\alpha$ -TCP<sup>34</sup>. Une étude récente<sup>38</sup> affirme qu'en élevant la température au-delà de  $1480 \text{ }^\circ\text{C}$ , le TCP forme un troisième polymorphe différent. Le point d'ébullition du TCP est d'approximativement  $1800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Le TCP a été largement étudié par spectroscopie vibrationnelle depuis la résolution de sa structure. De nombreux articles discutent alors de l'attribution des différentes bandes observées, et explique de la forme de ces bandes<sup>39,40,41</sup>. Les spectres obtenus pour les deux phases du TCP sont différents et il suffit

de regarder l'allure des bandes respectives pour le mode de vibration  $\nu_1$  pour s'en apercevoir. Nous observons deux maxima pour le  $\beta$ -TCP et trois pour l' $\alpha$ -TCP. De plus les formes de ces bandes sont différentes.

Tous les composés présentés font partie des phosphates de calcium les plus représentés, mais bien d'autres composés de cette famille existent. On peut faire alors référence au  $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ , découvert en 1883 par Hilgenstock<sup>42</sup>. Ce composé est d'importance économique dans l'industrie de l'acier. Il est synthétisé par une réaction entre du phosphore, de l'oxygène et la lime et il sert à contrôler les propriétés de certains métaux<sup>43</sup>. On l'utilise aujourd'hui aussi pour la confection de ciment permettant de réparer ou de remplacer les os défectueux. On peut également citer les phosphates de calcium amorphes qui comptent parmi les premiers phosphates de calcium découverts. Il aura cependant fallu attendre le début des années 1960 pour en avoir une étude structurale et spectroscopique détaillée<sup>44,45</sup>. Ces composés sont des intermédiaires dans la synthèse de plusieurs phosphates de calcium.



**Figure 1.3 :** Exemple d'un type d'anion de phosphate tétraédrique déformé pour l' $\alpha$ -TCP.  
Valeurs des différentes longueurs O-P.

**Tableau 1.2 :** Paramètres de maille de certaines apatites et phosphates de calcium.

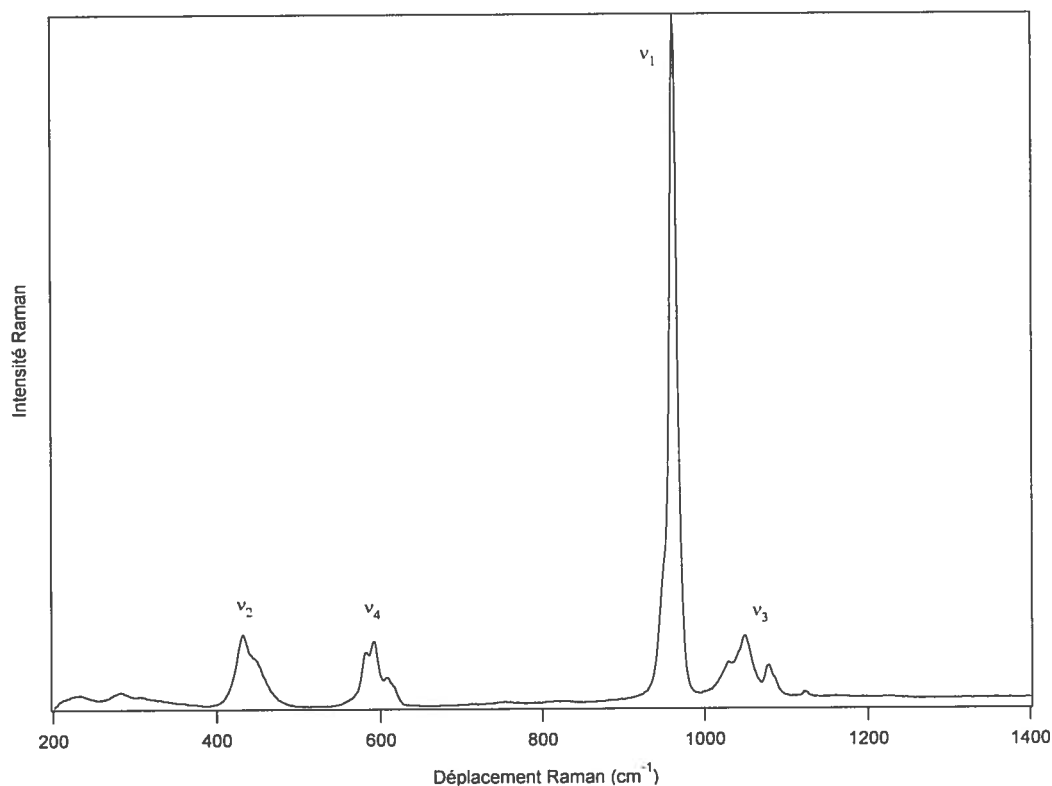
Composé	Système cristallin	Groupe d'espace	Paramètres de maille
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	Hexagonal	$\text{P6}_3/\text{m}$	$a = 9,4 \text{ \AA}, c = 6,9 \text{ \AA}$
$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Triclinique	$\text{P}\bar{1}$	$a = 19,692 \text{ \AA}, b = 9,523 \text{ \AA},$ $c = 6,835 \text{ \AA}, \alpha = 90,15^\circ$ $\beta = 92,54^\circ, \gamma = 108,65^\circ$
$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	monoclinique	$\text{Ia}$	$a = 5,812 \text{ \AA}, b = 15,180 \text{ \AA}$ $c = 6,239 \text{ \AA}, \beta = 116,25^\circ$
$\text{CaHPO}_4$ (haute $T^\circ$ )	triclinique	$\text{P}\bar{1}$	$a = 6,910 \text{ \AA}, b = 6,627 \text{ \AA}$ $c = 6,998 \text{ \AA}, \alpha = 94,34^\circ$ $\beta = 103,82^\circ, \gamma = 88,33^\circ$
$\text{CaHPO}_4$ (basse $T^\circ$ )	triclinique	$\text{P}_1$	$a = 6,916 \text{ \AA}, b = 6,619 \text{ \AA}$ $c = 6,946 \text{ \AA}, \alpha = 96,18^\circ$ $\beta = 103,82^\circ, \gamma = 88,34^\circ$
$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	rhomboédrique	$\text{R}_3\text{c}$	$a = 10,439 \text{ \AA}, c = 37,375 \text{ \AA}$
$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	monoclinique	$\text{P2}_1/\text{a}$	$a = 12,887 \text{ \AA}, b = 27,280 \text{ \AA}$ $c = 15,219 \text{ \AA}, \beta = 126,20^\circ$
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2, <370^\circ\text{C}$	monoclinique	$\text{P2}_1/\text{b}$	$a = 9,4214 \text{ \AA}, b = 2a$ $c = 6,8814 \text{ \AA}$
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2, >370^\circ\text{C}$	hexagonal	$\text{P6}_3/\text{m}$	$a = b = 9,422 \text{ \AA}$ $c = 6,885 \text{ \AA}$
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	hexagonal	$\text{P6}_3/\text{m}$	$a = b = 9,398 \text{ \AA}$ $c = 6,878 \text{ \AA}$
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2, >180^\circ\text{C}$	hexagonal	$\text{P6}_3/\text{m}$	$a = b = 9,628 \text{ \AA}$ $c = 6,764 \text{ \AA}$
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2, <180^\circ\text{C}$	monoclinique	$\text{P2}_1/\text{b}$	$a = 9,628 \text{ \AA}$ $b = 2a$ $c = 6,764 \text{ \AA}$

### *1.4 Spectroscopie Raman et infrarouge des apatites*

L'apatite la plus couramment utilisée en industrie est l'hydroxyapatite de formule  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (OHAp). Ce composé existe sous forme de minerai, mais reste rare. Des cristaux de ce minerai ont été retrouvés en Géorgie (États-Unis)<sup>46</sup>. Son principal rôle réside dans son utilisation pour la confection de biocéramiques ou de polymères chargés d'apatite, servant au remplacement d'os endommagés. L'hydroxyapatite est l'une des principales composantes naturelles des os. D'autres utilités existent pour ce composé, notamment dans des domaines aussi variés que la séparation de protéines sur colonne chromatographique ou la fabrication d'autres phosphates de calcium. La structure de l'OHAp a été résolue au début des années 1970<sup>47</sup>. Ce composé cristallise dans le groupe d'espace monoclinique  $\text{P2}_{1/b}$ . Néanmoins, une légère modification de cette structure fût apportée en 1991<sup>48</sup> grâce à la haute résolution structurale que peut apporter un synchrotron. En effet, il fut démontré qu'en réalité, la valeur attribuée à  $b$  est légèrement supérieure à celle de  $2a$  mais le groupe spatial reste le même. D'autres études<sup>49</sup> prouvent qu'il existe une phase OHAp qui cristallise dans le groupe d'espace hexagonal  $\text{P6}_3/\text{m}$ . Les nouveaux paramètres de maille sont alors  $a = b = 9,422$  et  $c = 6,885$  Å. Cette phase est obtenue lorsque l'on élève la température au delà de  $370$  °C.

Des études spectroscopiques infrarouge et Raman ont été réalisées sur les différentes apatites en général, et sur l'hydroxyapatite en particulier<sup>50,51,52</sup>. Sur ces spectres, non seulement nous retrouvons les bandes correspondantes aux modes de vibration de l'anion tétraédrique  $\text{PO}_4^{3-}$ , mais également celle due à la présence du contre-ion  $\text{OH}^-$  avec une fréquence caractéristique de  $3600 \text{ cm}^{-1}$ .





**Figure 1.4 :** Spectre Raman de l’hydroxyapatite (OHAp) obtenu en utilisant une longueur d’onde d’excitation  $\lambda_{\text{exc}}=782$  nm.

La Figure 1.4 illustre les quatre modes de vibration de l’anion  $\text{PO}_4^{3-}$  dans l’hydroxyapatite synthétique. Ce spectre est représentatif pour l’ensemble des phosphates étudiés. Nous nous intéresserons au mode de vibration totalement symétrique  $v_1$  qui a une symétrie  $A_1$ . Ce mode vibrationnel n’est pas dégénéré. Nous pouvons donc affirmer qu’une bande n’ayant qu’un maximum due à un tel mode de vibration va correspondre à un type d’anion  $\text{PO}_4^{3-}$  ayant un environnement chimique unique dans la maille, comme démontré aux figures 1.2 et 1.3. Le nombre de maxima observés pour la bande vibrationnelle dans la zone énergétique de  $v_1$  donne une limite inférieure pour le nombre d’anions chimiquement inéquivalents dans la maille. Des études spectroscopiques de comparaison entre un composé d’OHAp et son homologue deutéré ont été réalisées<sup>51</sup>.

**Tableau 1.3 :** Inventaire des déplacements et attribution en spectroscopie Raman et IR pour l'hydroxyapatite (OHAp)<sup>51,52</sup> de formule  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  :

IR ( $\text{cm}^{-1}$ )	Raman ( $\text{cm}^{-1}$ )		Attribution
3572	3572 moyen		Vibration O-H
1087	1075 fort	1046 fort	} $\nu_3(\text{PO}_4)$
1072 ép.	1061 ép.	1039 moyen	
1046	1053 ép.	1028 fort	
1032 ép.			
962	962 très fort	948 moyen	$\nu_1(\text{PO}_4)$
630	641 très faible	630 très faible	O-H libration
601	615 moyen		} $\nu_4\text{PO}_4$
571	608	593 fort	
		580 fort	
474	447 fort		} $\nu_2\text{PO}_4$
462 ép.		432 fort	
	376 faible		Vibration de réseau délocalisée
355 ép.	333 faible		$\text{Ca}_3\text{-OH}$ mode $\nu_3$
343			
290	306 faible		} $\text{Ca-PO}_4$ Vibration de réseau délocalisée
275	289 faible	175 faible	
228	267 faible	157 faible	
	237 faible	153 faible	
	222 faible	140 faible	
	206 faible	132 faible	
	196 faible	114 faible	

L'hydroxyapatite peut aussi être sujet de nombreuses substitutions comme décrit au début de ce chapitre. Les composés d'apatites les plus fréquemment rencontrés après l'hydroxyapatite sont la chloroapatite et la fluoroapatite, respectivement  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  et  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ , tous deux obtenus en substituant les ions  $\text{OH}^-$  par des halogénures. Nous effectuerons une comparaison des déplacements Raman pour le mode de vibration totalement symétrique de l'anion de phosphate pour ces différents composés. Le spectre Raman de l'hydroxyapatite est présenté à la figure 1.4. Les données de la littérature permettent de comparer les déplacements Raman et les énergies d'absorption IR du mode de vibration  $\nu_1$  de l'anion  $\text{PO}_4^{3-}$  pour les différentes apatites. Cette comparaison est présentée dans le tableau 1.4.

**Tableau 1.4 :** Comparaison des déplacements Raman et des absorptions IR<sup>53</sup> du mode de vibration  $\nu_1$  de l'anion  $\text{PO}_4^{3-}$

Fréquences ( $\text{cm}^{-1}$ )	Ion $\text{PO}_4^{3-}$ isolé	Fluorapatite	Hydroxyapatite	Chloroapatite
$\nu_1$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) IR	938	965	962	962
$\nu_1$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) Raman	938	965	963	958

Nous notons donc la présence d'une variation énergétique pour le mode de vibration  $\nu_1$  des différents types d'apatites. Nous pouvons alors affirmer que le simple fait de substituer un contre ion par un autre change suffisamment l'environnement chimique de l'anion tétraédrique pour que son énergie de vibration change de façon mesurable.

## *1.5 Ma recherche*

L'utilisation de la spectroscopie micro-Raman, de la spectroscopie infrarouge et l'utilisation de techniques telles la cartographie ou l'étude confocale permet d'analyser des composés apatiques et d'autres phosphates de calcium. Nous avons étudié une vingtaine de produits différents par leur structure, mais aussi par leur aspect, leur couleur ou leur mode de préparation. Les échantillons que nous avons étudiés sont récapitulés dans le tableau 2.1 au chapitre suivant.

Dans le chapitre 2 de ce mémoire, nous ferons le point sur les différentes techniques utilisées. Nous présenterons les différents instruments, principalement le spectrophotomètre micro-Raman et le spectromètre infrarouge. Nous expliquerons également l'approche qui nous a permis d'avoir accès à des spectres Raman et infrarouge calculés. Nous introduirons la spectroscopie Raman en fonction de paramètres tels que la température et la pression ainsi que les techniques de préparation. Nous introduirons enfin une nouvelle technique pour notre groupe de recherche qui est celle de la cartographie et qui consiste à enregistrer des spectres Raman le long d'une coordonnée à la surface de notre échantillon, nous permettant ainsi de suivre l'évolution structurale d'un composé sur une échelle de quelques micromètres à partir des intensités Raman.

Le chapitre 3 de ce mémoire présentera les spectres Raman et IR de tous les composés étudiés. Pour trois de ces composés, soit l'hydroxyapatite, et les formes  $\alpha$  et  $\beta$  du triphosphate de calcium, nous effectuerons une analyse approfondie des maxima de plusieurs modes de vibration. Nous donnerons également des fréquences calculées pour ces trois composés à l'aide de calculs de structure électronique avec le logiciel «Gaussian» et interpréterons les spectres Raman et infrarouges calculés.

Dans le chapitre 4 de ce mémoire, nous présenterons les résultats mettant en évidence la variation du signal du mode de vibration  $\nu_1$  pour les trois composés OHA $\beta$ ,  $\alpha$ -TCP et  $\beta$ -TCP en fonction de la pression et de la température. Nous déterminerons la variation des maxima de la bande de vibration  $\nu_1$  en fonction de la pression et de la température

ainsi que celle des largeurs à mi-hauteur des bandes correspondantes. Nous discuterons alors des différences d'évolution existantes entre les trois composés et ferons également le parallèle avec leurs structures.

Dans le chapitre 5 de ce mémoire, nous aborderons la technique de la cartographie ainsi que celle de la spectroscopie confocale. Sur l'échantillon de coupe d'os et de tissu ayant été prélevé d'une prothèse implantée sur un mouton, nous avons mesuré plusieurs séries de spectres Raman. Chaque série est constituée d'une trentaine de spectres s'étalant sur une plage d'une centaine de micromètres. Chaque spectre mesuré est donc séparé de 2-3  $\mu\text{m}$  du spectre suivant. Ainsi, avec cette technique, nous suivrons l'évolution du signal Raman en fonction d'une coordonnée de la coupe. Il nous sera possible de déterminer la variation de l'aire d'un pic correspondant à un mode de vibration en fonction d'une coordonnée de notre échantillon. Nous pourrons également déterminer comment et en quelle proportion les phosphates de calcium et autres apatites se retrouvent au sein d'un os de synthèse ayant servi de greffon à un mouton.

Un bilan sur les résultats obtenus et sur les techniques utilisées sera présenté en conclusion.

## Chapitre 2: Méthodologie et matériel expérimental

### 2.1 Introduction

Dans ce chapitre nous présenterons nos composés et les différentes techniques abordées en spécifiant le matériel utilisé ainsi que les différents paramètres d'importance pour ces expériences. Les échantillons proviennent de la fondation Robert Mathys, basée en Suisse. Nous travaillons sur ce projet en collaboration avec le Dr. Reto Luginbühl.

**Tableau 2.1 :** Présentation des composés utilisés pour notre étude.

Nom du composé	Formule du composé	Remarques
Hydroxyapatite poudre (OHAp)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Légère couleur bleuâtre
Hydroxyapatite solide (OHA)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Légère couleur bleuâtre
$\beta$ -TCP poudre 3	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ structure type $\beta$	Mode de préparation 1: étiquette 3 minutes
$\beta$ -TCP solide	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ structure type $\beta$	-
$\alpha$ -TCP poudre	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ structure type $\alpha$	-
$\beta$ -TCP poudre 30	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ structure type $\beta$	Mode de préparation 2: étiquette 30 minutes
TCP	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	-
CHA	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})(\text{CO}_3)$	-
Os naturel 1	Produit contenant différents composés	-
Os naturel 2	Produit contenant différents composés	-
Os naturel 3	Produit contenant différents composés	Échantillon moulé dans une gaine de plastique

## ***2.2 Spectroscopie micro-Raman***

Les spectres Raman ont été mesurés à l'aide d'un système de microscopie Raman Renishaw Invia. Ce système est équipé d'un microscope Leica qui permet de collecter de façon extrêmement efficace la lumière diffusée ou émise par l'échantillon. Nous avons à notre disposition plusieurs longueurs d'onde pour exciter nos échantillons: 488 nm et 514,5 nm proviennent des lasers utilisant comme gaz l'argon  $\text{Ar}^+$ , 633 nm d'un laser (He-Ne) et le 782 nm d'un laser à diode. Un réseau diffracte la lumière collectée vers un capteur CCD «Charge Coupled Device» qui peut détecter simultanément toute la lumière diffractée sur une plage de plusieurs centaines de  $\text{cm}^{-1}$ . Pour nos expériences, nous avons uniquement utilisé le laser de longueur d'onde 782 nm car c'est celui qui nous permettait de mesurer les spectres les plus intenses. Les spectres mesurés avec les autres lasers ne permettaient pas de bien visualiser les bandes des modes de vibration  $\nu_1$  et  $\nu_3$  de la plupart des composés. À la sortie du microscope, nous pouvons choisir entre plusieurs objectifs dont l'agrandissement varie de  $\times 20$  à  $\times 500$ . Nous effectuons toutes nos mesures de spectres avec le grossissement  $\times 50$ . Un autre paramètre qu'il est également possible de faire varier est la durée de collection et d'exposition de notre composé aux rayonnements du laser. La plupart de nos composés ont été exposés au laser de longueur d'onde 782 nm durant trois expositions de trente secondes chacune. Cette répétition sert principalement à faire diminuer le bruit de fond des spectres.

## ***2.3 Spectroscopie infrarouge***

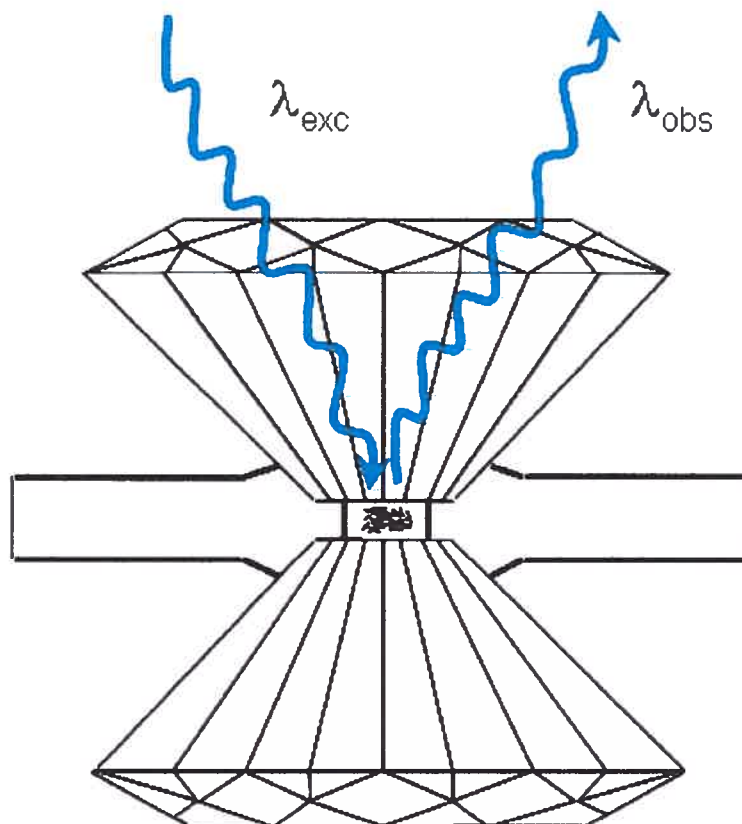
Nous avons effectué la mesure de spectres infrarouges pour trois de nos composés. Pour ceux-ci, nous avons préparé des pastille de KBr. Nous avons ensuite introduit ces pastilles dans un spectromètre à transformé de Fourier Bio-Rad Excalibur. Les spectres infrarouge mesurés sont présentés en unités de transmittance dans une plage de 200 à  $1400\text{ cm}^{-1}$ . Le spectromètre est équipé d'éléments optiques CsI, permettant des mesures à basses fréquences.

## ***2.4 Variation de paramètres externes : pression et température***

Nous avons mesuré les spectres Raman de trois de nos composés, l'hydroxyapatite et les formes  $\alpha$ -TCP et  $\beta$ -TCP, en fonction de la température et de la pression. Pour faire varier la température, nous utilisons un système de refroidissement à flot continu d'azote LINKAM LNP 93 associé à un programmeur et contrôleur LINKAM TMS 93. Ce système nous permet d'atteindre des températures aussi basses que  $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$ . L'utilisation de l'azote liquide de cet appareil permet un refroidissement rapide de l'échantillon à étudier à la vitesse de  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$  par minute ou au contraire de pouvoir effectuer un refroidissement très lent et précis à la vitesse de  $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$  par minute. Lors de l'expérience, l'échantillon à analyser est situé sur un plateau spécialement prévu à cet effet et nous permettant de mesurer les spectres désirés. Lors de la prise des spectres Raman, nous avons utilisé le laser de longueur d'onde  $782\text{ nm}$  pour mesurer nos spectres et un objectif grossissant  $\times 50$ .

Pour ce qui est de la variation de pression lors de l'enregistrement de nos spectres Raman pour ces trois mêmes composés, nous utilisons une cellule de presse à diamant « High-pressure diamond optics, Tucson, Arizona » permettant d'atteindre des pressions aussi élevées que  $70\text{ kbar}$ .





**Figure 2.1 :** Montage de presse à diamant permettant d'appliquer de la pression sur nos composés.

La figure 2.1 indique que nous avons déposé entre les deux diamants notre échantillon ainsi qu'une très faible quantité de rubis, ce qui nous servira de repère de pression. La relation entre le maximum de luminescence du rubis (en nm) et la pression appliquée est connue précisément. L'équation suivante donne la valeur de la pression en kbar<sup>54</sup>.  $\lambda$  représente la longueur d'onde à laquelle émet le rubis à une certaine pression et  $\lambda_0$  est la longueur d'onde de luminescence du rubis à pression ambiante.

$$p(kbar) = 3808 \times \frac{\lambda^5}{\lambda_0^5 - 1}$$

Nous ajoutons également aux mélanges de rubis et de composé une huile qui permettra d'homogénéiser la préparation à haute pression.

### ***2.5 Techniques de la cartographie et de l'étude confocale***

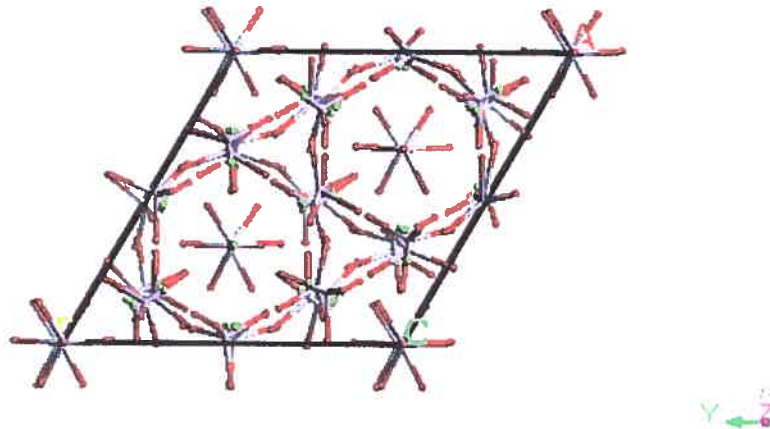
La technique de la cartographie a pour but d'étudier la variation d'un signal dû à un mode de vibration à des endroits très rapprochés d'un échantillon. Lors de l'étude des apatites et d'autres phosphates de calcium, nous avons eu à étudier une plaque d'échantillon qui était une coupe d'une jambe de mouton. Cet échantillon était donc constitué de l'os et des tissus de l'animal. Nous avons voulu faire une véritable cartographie du mode de vibration  $\nu_1$  en fonction de l'endroit où l'on se situe sur l'échantillon. Nous avons donc pour cela mesuré des séries de spectres Raman à plusieurs endroits de cet échantillon, et sur chaque zone d'étude, c'est une trentaine de spectres qui ont été mesurés. Pour chaque zone, nous avons donc pu suivre l'évolution du signal correspondant au mode de vibration  $\nu_1$  de l'anion de phosphate. Une étude confocale a aussi été réalisée, et a pour but d'étudier l'évolution du signal correspondant au mode de vibration  $\nu_1$  de l'anion de phosphate en fonction de la profondeur de l'échantillon. Ces mesures ont été réalisées en utilisant un laser d'excitation de longueur d'onde  $\lambda=782$  nm et dans les conditions normales de température et de pression. Nous avons utilisé un objectif grossissant 50 fois à la sortie du laser pour effectuer ces mesures. Ces deux études peuvent être réalisées en utilisant le même appareillage que pour la mesure de spectres Raman traditionnels.

### ***2.6 Spectres Raman et infrarouge théoriques***

Ces calculs ont été réalisés sur trois composés : Le  $\beta$ -TCP, l' $\alpha$ -TCP ainsi que sur l'hydroxyapatite. L'explication de la procédure à suivre pour réaliser un calcul sera détaillée seulement pour le  $\beta$ -TCP. Il faut définir les coordonnées spatiales de chaque anion tétraédrique de phosphate contenu dans la maille d'un composé et les utiliser dans le logiciel GAUSSIAN pour faire un calcul qui nous donnera les différentes énergies de vibration pour chaque anion.

La première étape de cette procédure consiste à avoir accès aux données cristallographiques de notre composé résumés au tableau 1.2.

La seconde étape consiste à utiliser le logiciel : «*Material studio*». Il nous permet de déterminer l'ensemble des coordonnées atomiques nécessaires. Ce logiciel utilise les longueurs des arêtes des mailles ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) ainsi que la valeur de chaque angle de la maille ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) et les coordonnées de chaque atome dans la description cristallographique. Nous indiquons également le groupe d'espace de la structure de notre composé. Le logiciel effectue ensuite toutes les opérations de symétrie impliquées par le groupe d'espace, et nous retrouvons alors la totalité des coordonnées des atomes dans une maille.



**Figure 2.2 :** Structure du  $\beta$ -TCP, vue de dessus, obtenue avec le logiciel «*Material studio*».

Les coordonnées fractionnaires du  $\beta$ -TCP ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_6$ ) sont données au tableau suivant 2.2.

**Tableau 2.2:** Valeurs des coordonnées fractionnaires pour les atomes de calcium, phosphore et oxygène dans la maille de  $\beta$ -TCP. Les valeurs négatives correspondent à des atomes hors de la maille mais appartenant à un anion tétraédrique y appartenant.

atome	x/a	y/b	z/c
<b>Ca1</b>	-0,2766	-0,1421	0,1658
<b>Ca2</b>	-0,3836	-0,1775	-0,0336
<b>Ca3</b>	-0,2721	-0,1482	0,0606
<b>Ca4</b>	0	0	-0,085
<b>Ca5</b>	0	0	-0,2658
<b>P1</b>	0	0	0
<b>O10</b>	0,007	-0,1366	-0,0136
<b>O11</b>	0	0	0,04
<b>O12</b>	0,1366	0,1436	-0,0136
<b>O13</b>	-0,1436	-0,007	-0,0136
<b>P2</b>	-0,3109	-0,1365	-0,132
<b>O20</b>	-0,2736	-0,09	-0,0926
<b>O21</b>	-0,2302	-0,2171	-0,1446
<b>O22</b>	-0,2735	0,0053	-0,1523
<b>O23</b>	-0,4777	-0,2392	-0,1378
<b>P3</b>	-0,3465	-0,1537	-0,2333
<b>O30</b>	-0,4031	-0,0489	-0,2211
<b>O31</b>	-0,4246	-0,3056	-0,2152
<b>O32</b>	0,1814	-0,0805	-0,2233
<b>O33</b>	-0,3696	-0,1748	-0,2735

L'étape suivante est de convertir ces valeurs fractionnaires en coordonnées cartésiennes. Il faut utiliser les valeurs des angles ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) ainsi que les longueurs des arêtes (a, b et c). Le tableau 2.3 présente les coordonnées cartésiennes de tous les atomes pour le  $\beta$ -TCP.

**Tableau 2.3:** Valeurs des coordonnées cartésiennes pour des atomes de calcium, phosphore et oxygène dans la maille de  $\beta$ -TCP.

atome	X	Y	Z
Ca1	-2,14574	-1,28465	6,196775
Ca2	-3,07794	-1,60468	-1,2558
Ca3	-2,06692	-1,33979	2,264925
Ca4	0	0	-3,17688
Ca5	0	0	-9,93428
P1	0	0	0
O10	0,786057	-1,23492	-0,5083
O11	0	0	1,495
O12	0,676447	1,298207	-0,5083
O13	-1,4625	-0,06328	-0,5083
P2	-2,53302	-1,23402	-4,9335
O20	-2,38636	-0,81364	-3,46093
O21	-1,2699	-1,96268	-5,40443
O22	-2,88273	0,047914	-5,69221
O23	-3,73821	-2,16247	-5,15028
P3	-2,81488	-1,38952	-8,71959
O30	-3,95273	-0,44208	-8,26361
O31	-2,83732	-2,76276	-8,0431
O32	2,313804	-0,72776	-8,34584
O33	-2,94589	-1,58027	-10,2221

Une fois ces valeurs déterminées, il nous est alors possible de partir le calcul des énergies théoriques de vibration des anions de phosphate.

Nous utilisons le logiciel «*Gaussian*» pour faire des calculs type semi-empirique avec la méthode pm3. Une fois soumis, nous obtenons les énergies correspondant aux modes de vibration de l'anion  $\text{PO}_4^{3-}$ . Neuf valeurs d'énergies de vibration différentes sont données pour chaque anion  $\text{PO}_4^{3-}$  dans la maille. Les intensités Raman ne sont pas déterminées, mais les intensités IR le sont. Ces énergies calculées nous permettent de déterminer la contribution de chaque anion inéquivalent sans faire l'approximation d'une symétrie tétraédrique parfaite.

## **CHAPITRE 3 : Spectroscopie micro-Raman et infrarouge de composés utilisés comme substituts d'os : Apatites, phosphates de calcium et os naturels**

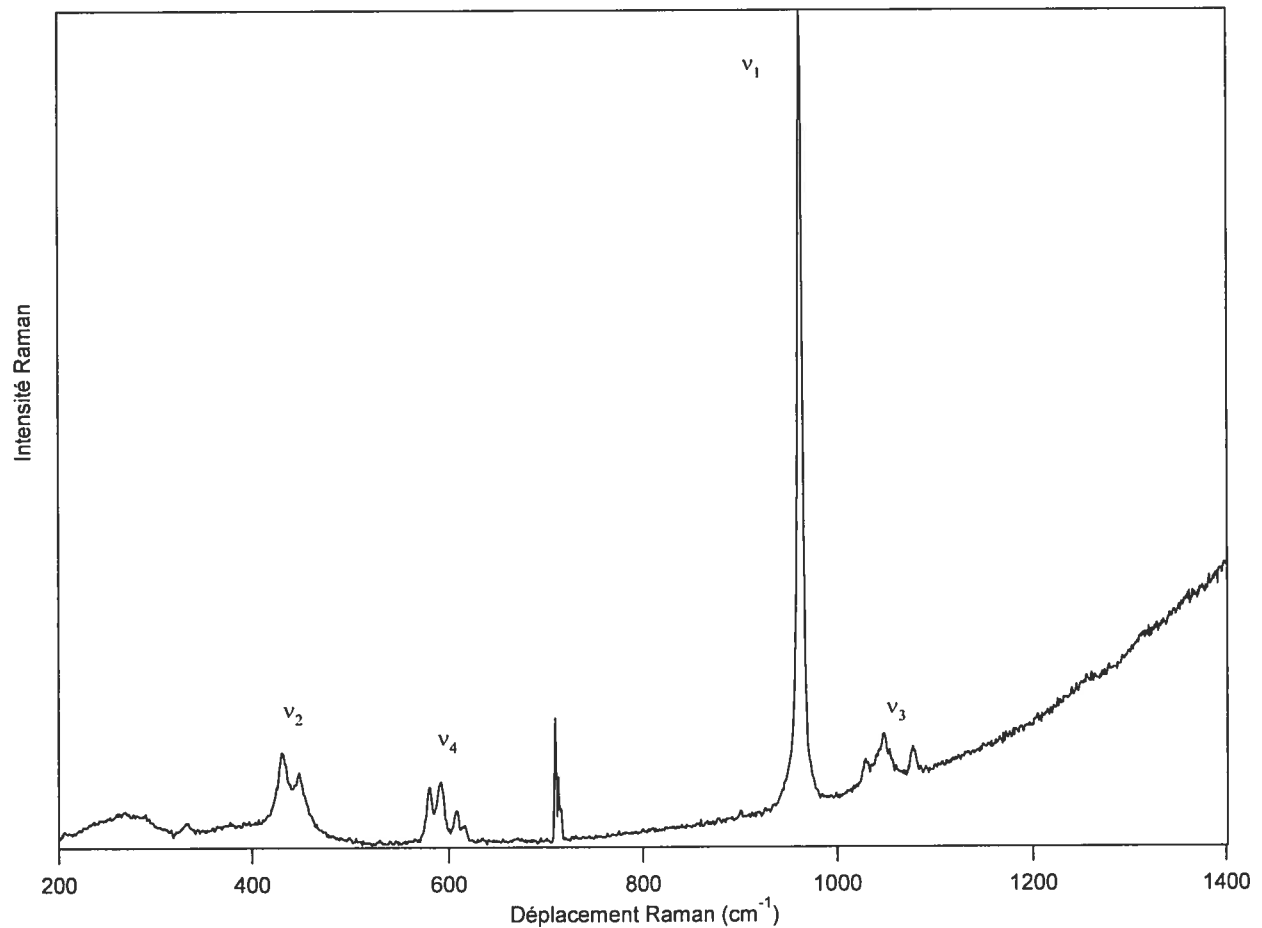
---

### ***3.1. Introduction***

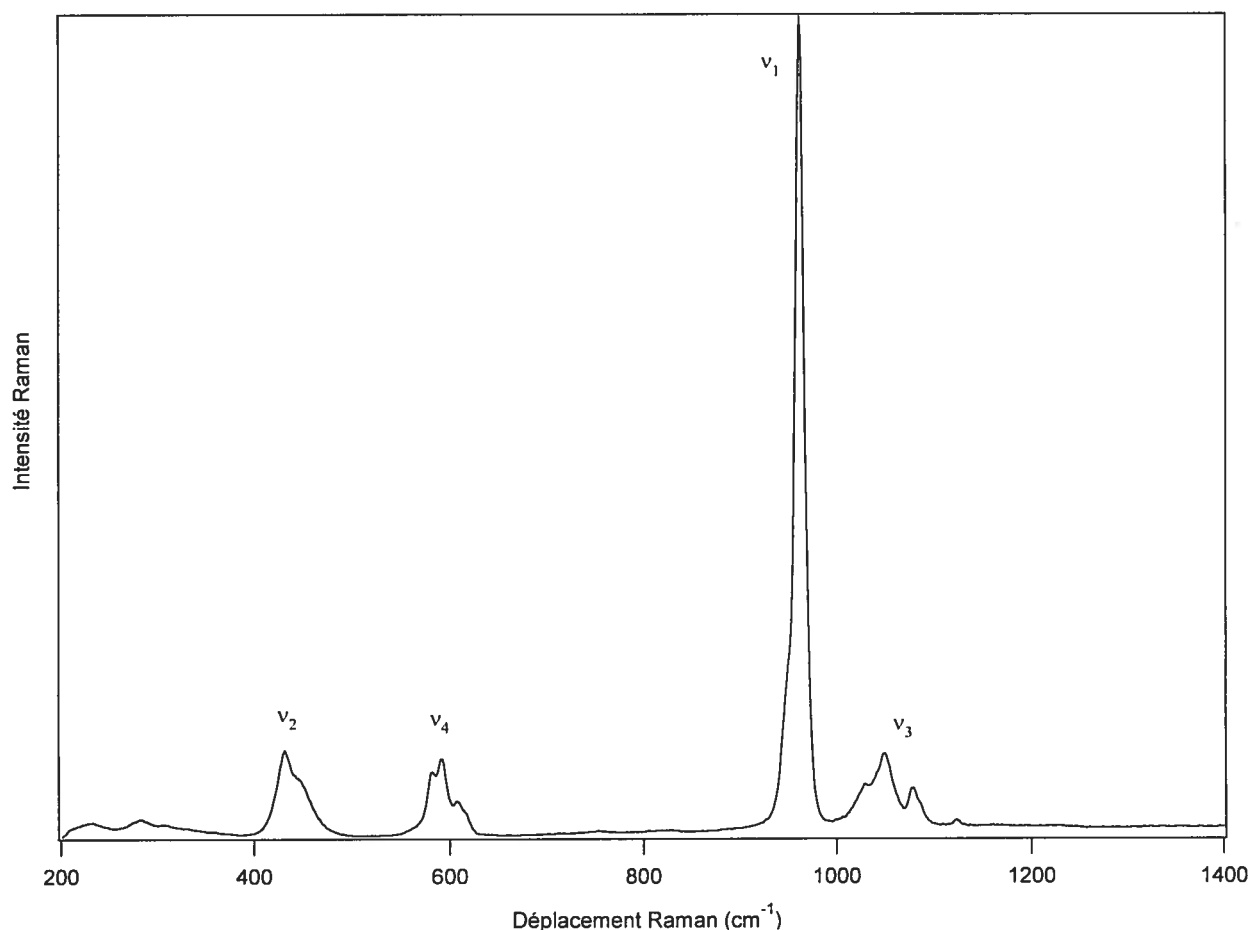
Ce troisième chapitre présente les spectres Raman obtenus pour chacun des composés présentés dans le chapitre précédent ainsi que les spectres infrarouges de quelques composés. Nous exposons ces spectres pour permettre de voir les quatre modes de vibration de l'anion  $\text{PO}_4^{3-}$  en spectroscopie Raman, pour les composés OHAp et les formes  $\alpha$  et  $\beta$ -TCP. Nous montrerons également, pour chacun de ces composés, plusieurs spectres mesurés à différents endroits de chaque échantillon pour montrer les variations en fonction de l'endroit de l'échantillon sur lequel le spectre a été mesuré. Ensuite, nous déterminerons le nombre et les fréquences exactes du maximum ou des maxima du signal pour chaque mode de vibration. Nous avons utilisé des profils de Voigt<sup>55, 56, 57</sup> pour reproduire au mieux chacune des bandes observées. Nous avons alors pu déterminer avec précision les maxima de chaque bande et aussi leur intensité et leur largeur à mi-hauteur. Nous porterons une attention particulière au signal du mode de vibration  $\nu_1$ . Tout au long de ce chapitre, nous comparons le nombre de maxima que contient ce signal et le nombre d'anions de phosphate chimiquement inéquivalents dans la structure cristalline de chaque composé. De plus, pour ces trois composés, nous présenterons les résultats de calculs semi-empiriques des spectres Raman théoriques. Enfin, nous présenterons les spectres Raman d'os naturels et de certains composés synthétiques dont seul le signal du mode de vibration  $\nu_1$  est visible.

### 3.2 Spectroscopie Raman et infrarouge de l'hydroxyapatite

Pour ce composé, nous avons deux échantillons disponibles dont nous avons mesuré les spectres Raman. Le premier est l'hydroxyapatite sous forme de poudre alors que le second est un échantillon en pastille. Les spectres mesurés sont présentés aux Figures 3.1 et 3.2.



**Figure 3.1:** Spectre Raman de l'hydroxyapatite (OHAp) en pastille obtenu avec  $\lambda_{\text{exc}} = 782 \text{ nm}$ .



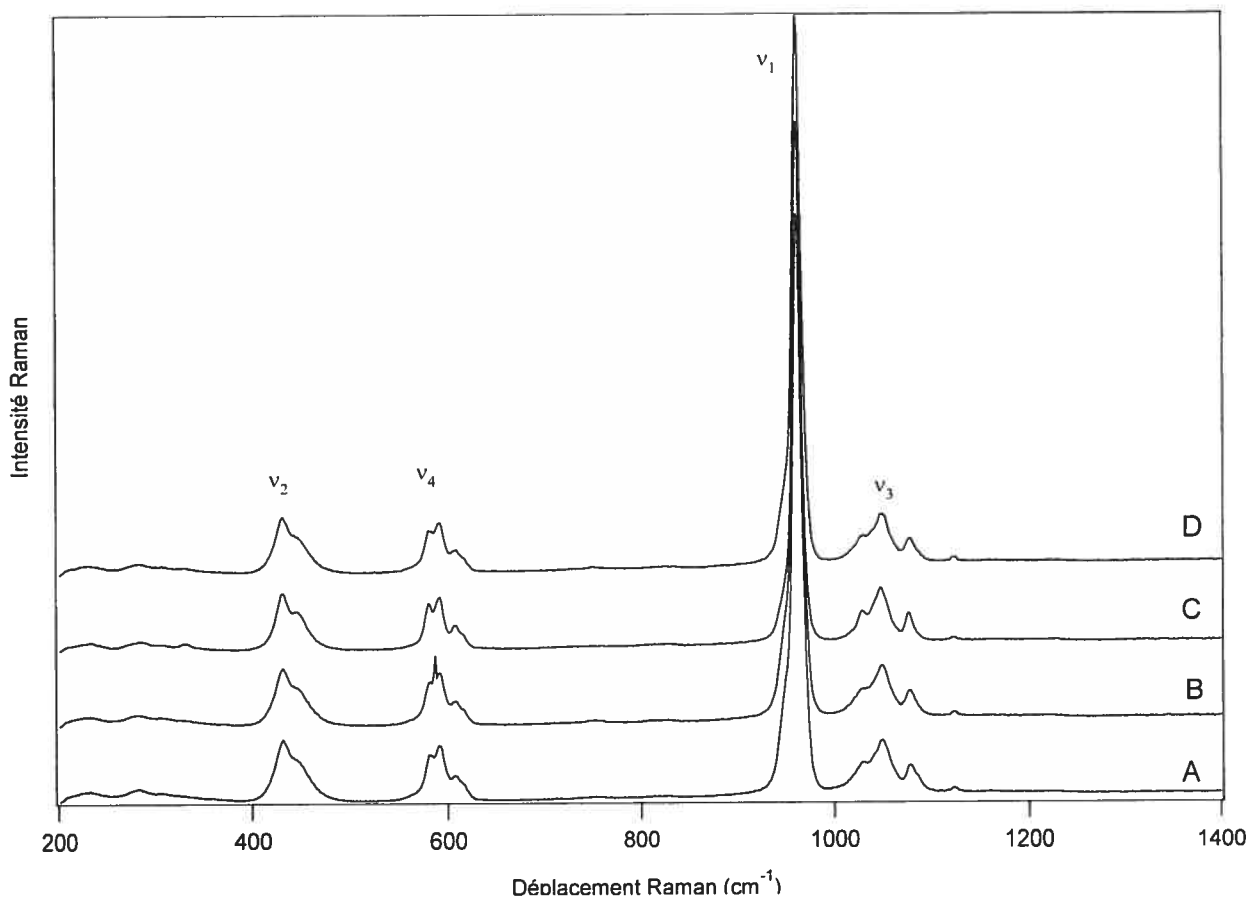
**Figure 3.2:** Spectre Raman de l'hydroxyapatite (OHAp) en poudre obtenu avec  $\lambda_{\text{exc}} = 782 \text{ nm}$

Nous remarquons tout d'abord qu'il existe une grande ressemblance entre ces deux premiers spectres sur lesquels apparaissent clairement les quatre modes de vibration de l'anion  $\text{PO}_4^{3-}$ . À première vue, nous observons que le mode de vibration  $\nu_1$ , totalement symétrique, ne contient qu'un seul maximum. Un léger épaulement est néanmoins à signaler à plus faible énergie que le maximum. Le fait qu'il n'y ait qu'un maximum pour ce mode de vibration indique qu'il n'existe dans la maille de ce composé qu'un seul type d'anion de phosphate, ou plus précisément, qu'il n'y a pas de grandes différences entre les anions  $\text{PO}_4^{3-}$ . Si dans notre maille, nous avions des anions de phosphate ayant des environnements chimiques très différents, nous aurons alors des énergies de vibration très différentes pour chacun et l'on pourra alors observer plusieurs maxima pour le mode de vibration  $\nu_1$ . Les autres modes de vibration observés sont dégénérés pour un anion de symétrie parfaitement tétraédrique. Dans l'OHAp, tous les anions de phosphate que nous



rencontrons n'ont pas la symétrie parfaite d'un tétraèdre, nous avons alors une levée de dégénérescence. C'est celle-ci qui explique que l'on retrouve plusieurs maxima pour les modes de vibrations  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  et  $\nu_4$ .

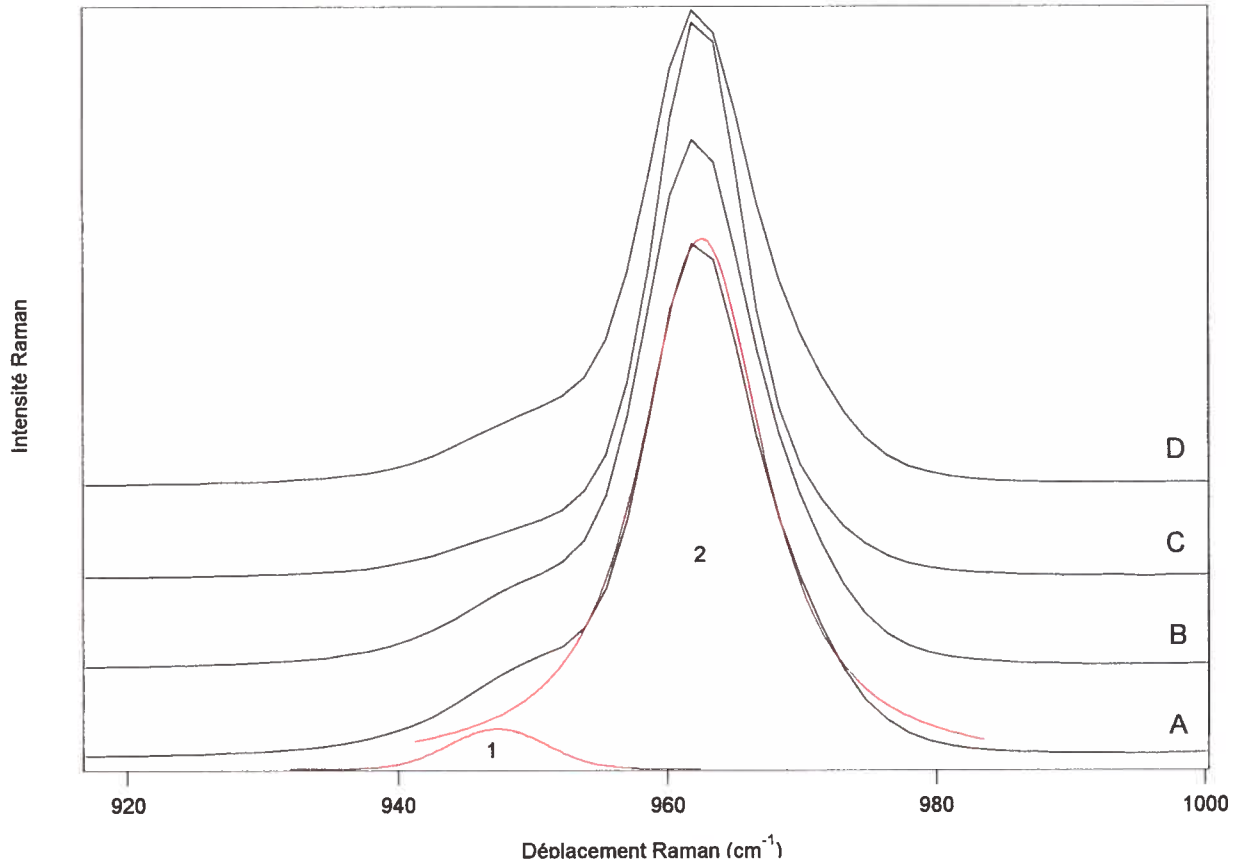
Nous avons ensuite mesuré plusieurs spectres sur ces mêmes échantillons à différents endroits. Le résultat de ces mesures est présenté sur la figure 3.3.



**Figure 3.3:** Spectres Raman de l'hydroxyapatite (OHAp) en poudre mesurés à plusieurs endroits (A à D) de l'échantillon avec  $\lambda_{\text{exc}} = 782 \text{ nm}$

Nous notons les différentes mesures correspondant à différents endroits de l'échantillon par des lettres. L'intensité des spectres a été modulée pour permettre une meilleure présentation des résultats. Lorsque l'on superpose les quatre spectres A, B, C et D sur une même figure, nous ne remarquons pas de différences. Chaque mode de vibration est toujours présent et apparaît à la même énergie. De plus, l'apparence de chacun des modes

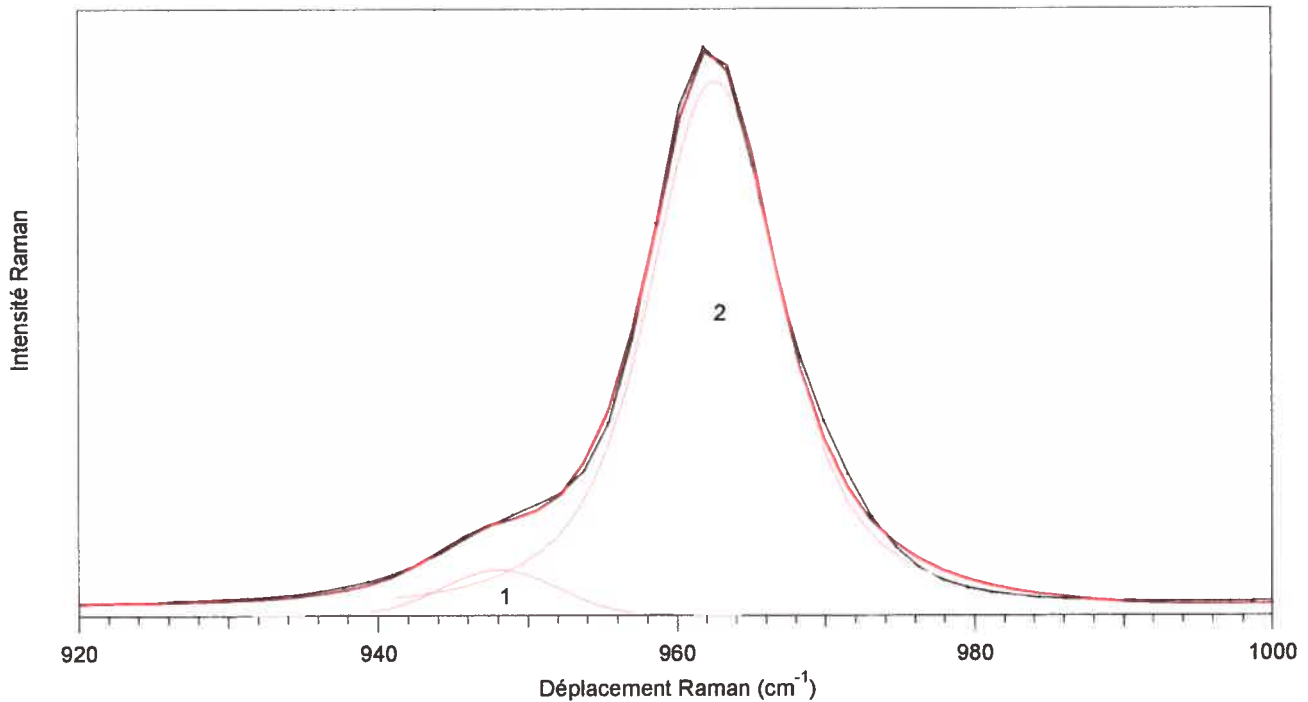
de vibration ne varie pas d'un spectre à l'autre. Nous concluons donc que notre échantillon est homogène et que nos expériences ont été réalisées avec une bonne reproductibilité.



**Figure 3.4:** Agrandissement du spectre de l'hydroxyapatite en poudre aux énergies du mode de vibration  $\nu_1$ . Apparaissent les courbes rouges (profils de Voigt) permettant de reproduire au mieux ce mode de vibration.

Nous avons reproduit chacune des bandes pour chaque mode à l'aide de fonctions de Voigt. La figure 3.4 montre un agrandissement du mode de vibration  $\nu_1$  avec la fonction simulant le signal. Cette analyse montre que le mode de vibration  $\nu_1$  de l'hydroxyapatite est reproduit grâce à la contribution de deux fonctions de Voigt. Nous pouvons alors affirmer qu'il existe deux types d'anions  $\text{PO}_4^{3-}$  chimiquement inéquivalents dans la structure de l'hydroxyapatite. Cette analyse nous permet également de déterminer les intensités relatives de chaque fonction et ainsi estimer la proportion de chaque type d'anion dans notre composé.

Nous pratiquons cette décomposition spectrale pour les quatre spectres obtenus A, B, C et D puis nous récapitulons dans le tableau la liste des valeurs des maxima, des intensités relatives et des largeurs à mi-hauteur. À partir des valeurs, nous allons être en mesure d'appuyer quantitativement ou de réfuter l'hypothèse faite préalablement et selon laquelle les quatre spectres mesurés à quatre endroits de l'échantillon sont identiques lorsque ceux-ci sont superposés.



**Figure 3.5:** Agrandissement du spectre de l'hydroxyapatite en poudre (courbe noire) aux énergies du mode de vibration  $\nu_1$ . Apparaissent les courbes rouges (profils de Voigt) permettant de reproduire au mieux ce mode de vibration.

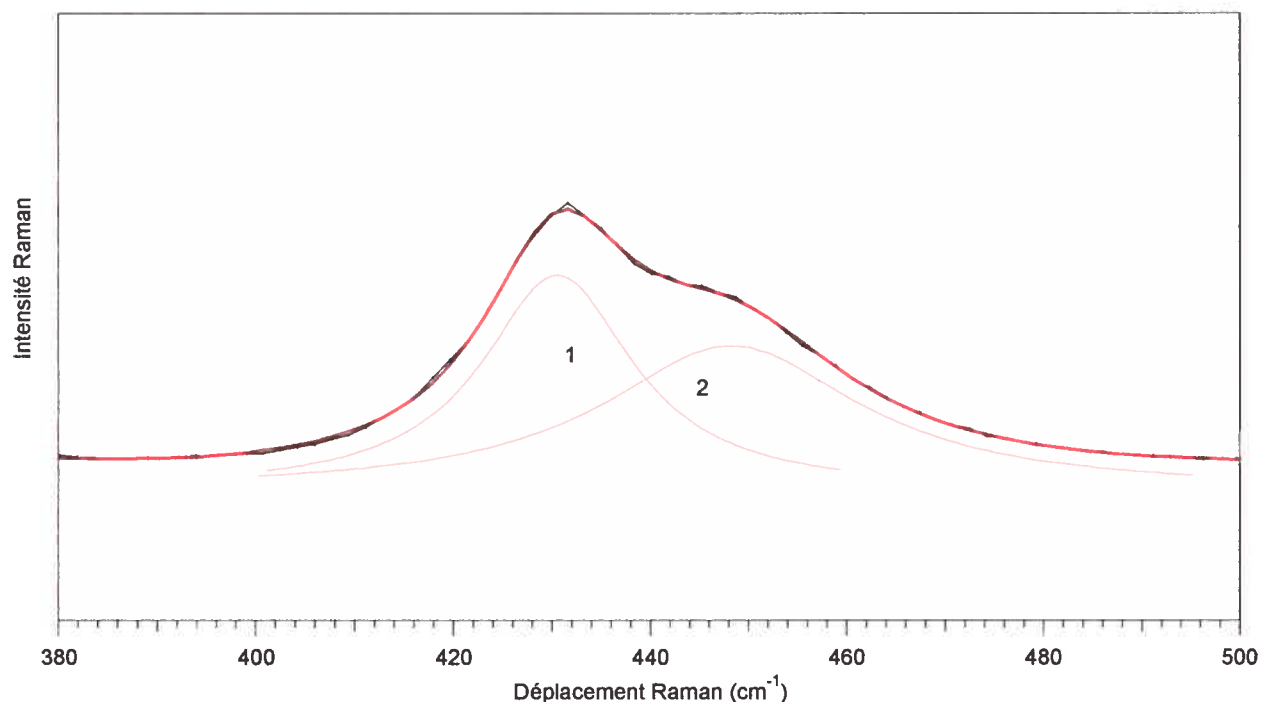
**Tableau 3.1:** Récapitulatif des déplacements Raman en  $\text{cm}^{-1}$  pour le mode de vibration  $\nu_1$  de l'hydroxyapatite (OHAp) en poudre.

	Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	Largeur ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensité relative
<b>A</b>			
<b>Pic 1:</b>	947,3	9,2	6%
<b>Pic 2:</b>	962,6	10,7	94%
<b>B</b>			
<b>Pic 1:</b>	947,0	8,9	4%
<b>Pic 2:</b>	962,4	10,6	96%
<b>C</b>			
<b>Pic 1:</b>	947,2	9,9	4%
<b>Pic 2:</b>	962,4	8,2	96%
<b>D</b>			
<b>Pic 1:</b>	947,1	8,4	3%
<b>Pic 2:</b>	962,5	10,3	97%

Les variations  $\Delta E$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) des maxima des pics 1 et 2 pour les quatre spectres sont de 0,4 et 0,2  $\text{cm}^{-1}$ . Nous avons une moyenne de 947,2  $\text{cm}^{-1}$  pour le pic 1 et de 962,5 pour le pic 2 avec des écarts types de 0,1  $\text{cm}^{-1}$  pour chacun des deux jeux de données. Ces valeurs indiquent que la variation entre le signal dû au mode de vibration  $\nu_1$  des différents spectres A, B C et D n'est pas grande. L'intensité relative des deux pics reste presque constante d'un spectre à l'autre et il en va de même pour les largeurs des pics à mi-hauteur. Ces valeurs permettent donc de confirmer le fait que notre échantillon est homogène, et que quelque soit l'endroit de l'échantillon sur lequel le spectre Raman est mesuré, le spectre mesuré est identique.

Nous avons effectué le même travail de reproduction du signal pour les modes de vibration  $\nu_2$  et  $\nu_4$  de ce composé. L'analyse du signal pour le mode de vibration  $\nu_3$  n'a pas été effectuée dû à sa trop grande complexité. En effet, ce signal couvre une plage énergétique trop grande et contient un nombre de maxima trop élevé pour que l'on puisse utiliser notre méthode de reproduction des bandes de vibration.

Pour le mode de vibration  $\nu_2$  nous avons besoin d'utiliser deux fonctions de Voigt pour obtenir la meilleure reproduction du signal. Nous remarquons que le signal est très bien reproduit. Nous présentons cette reproduction à la Figure 3.6.



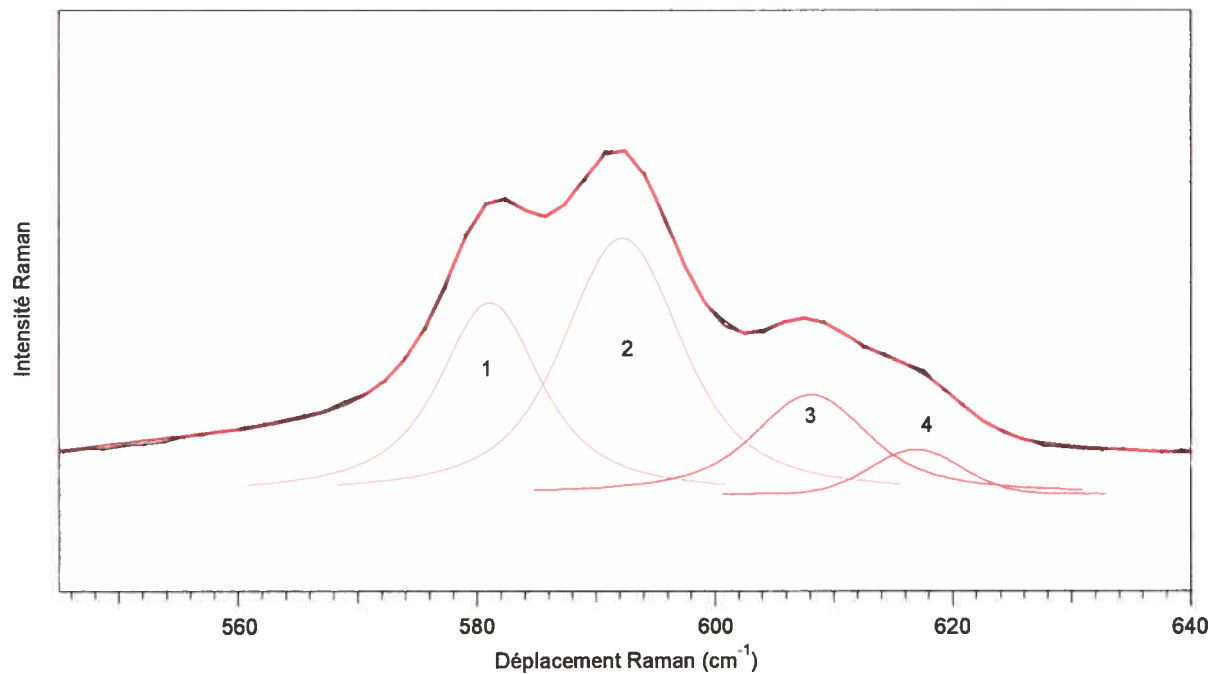
**Figure 3.6:** Agrandissement du spectre de l'hydroxyapatite (OHAp) en poudre pour la région du mode de vibration  $\nu_2$ . Apparaissent les courbes rouges (profils de Voigt) permettant de reproduire au mieux ce mode de vibration.

Nous effectuons cette reproduction pour les quatre spectres A, B, C et D, et nous donnons les différentes valeurs des maxima, des largeurs à mi-hauteur ainsi que les aires de ces deux fonctions dans le Tableau 3.2.

**Tableau 3.2:** Récapitulatif des déplacements Raman en  $\text{cm}^{-1}$  pour le mode de vibration  $\nu_2$  de l'hydroxyapatite (OHAp) en poudre.

	Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	Largeur ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensité relative
<b>A</b>			
<b>Pic 1:</b>	430,5	18,7	47%
<b>Pic 2:</b>	448,2	31,4	53%
<b>B</b>			
<b>Pic 1:</b>	431,2	8,6	60%
<b>Pic 2:</b>	448,5	15,8	40%
<b>C</b>			
<b>Pic 1:</b>	430,8	15,0	51%
<b>Pic 2:</b>	448,2	23,0	49%
<b>D</b>			
<b>Pic 1:</b>	431,1	2,6	62%
<b>Pic 2:</b>	447,9	20,4	38%

Pour les deux jeux de valeurs de maximum, nous avons des moyennes respectives de  $430,9 \text{ cm}^{-1}$  et  $448,2 \text{ cm}^{-1}$  avec des écarts types étant respectivement de  $0,3$  et  $0,2 \text{ cm}^{-1}$ . L'intensité relative des deux pics varie et l'on peut alors regrouper les spectres A et C d'une part et les spectres B et D de l'autre. De même que les largeurs à mi-hauteur des pics varient d'un spectre à l'autre bien que la largeur du pic à plus basse fréquence soit toujours inférieure à celle de la bande à la fréquence la plus élevée. Enfin, nous avons réalisé la même analyse pour le mode de vibration  $\nu_4$  et nous avons eu besoin d'utiliser quatre fonctions pour reproduire ce signal au mieux.



**Figure 3.7:** Agrandissement du spectre de l'Hydroxyapatite (OHAp) en poudre aux énergies du mode de vibration  $\nu_4$ . Apparaissent les courbes rouges (profils de Voigt) permettant de reproduire au mieux ce mode de vibration.

Cette simulation est effectuée pour les quatre spectres A, B, C et D et nous obtenons la série de données au tableau 3.3 permettant de comparer ces différents spectres.

**Tableau 3.3:** Récapitulatif des déplacements Raman en  $\text{cm}^{-1}$  pour le mode de vibration  $\nu_4$  de l'hydroxyapatite en poudre.

	Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	Largeur ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensité relative
<b>A</b>			
<b>Pic 1:</b>	581,1	11,0	34%
<b>Pic 2:</b>	592,3	11,6	43%
<b>Pic 3:</b>	608,0	11,6	18%
<b>Pic 4:</b>	616,7	8,8	4%
<b>B</b>			
<b>Pic 1:</b>	580,8	10,2	21%
<b>Pic 2':</b>	586,6	0,7	24%
<b>Pic 2:</b>	592,1	1,2	40%
<b>Pic 3:</b>	608,2	10,2	10%
<b>Pic 4:</b>	616,8	9,6	5%
<b>C</b>			
<b>Pic 1:</b>	580,4	9,0	33%
<b>Pic 2:</b>	591,7	10,7	45%
<b>Pic 3:</b>	607,9	8,7	16%
<b>Pic 4:</b>	616,0	8,4	5%
<b>D</b>			
<b>Pic 1:</b>	581,0	10,0	30%
<b>Pic 2:</b>	592,2	12,4	50%
<b>Pic 3:</b>	608,3	9,9	10%
<b>Pic 4:</b>	617,1	10,0	10%

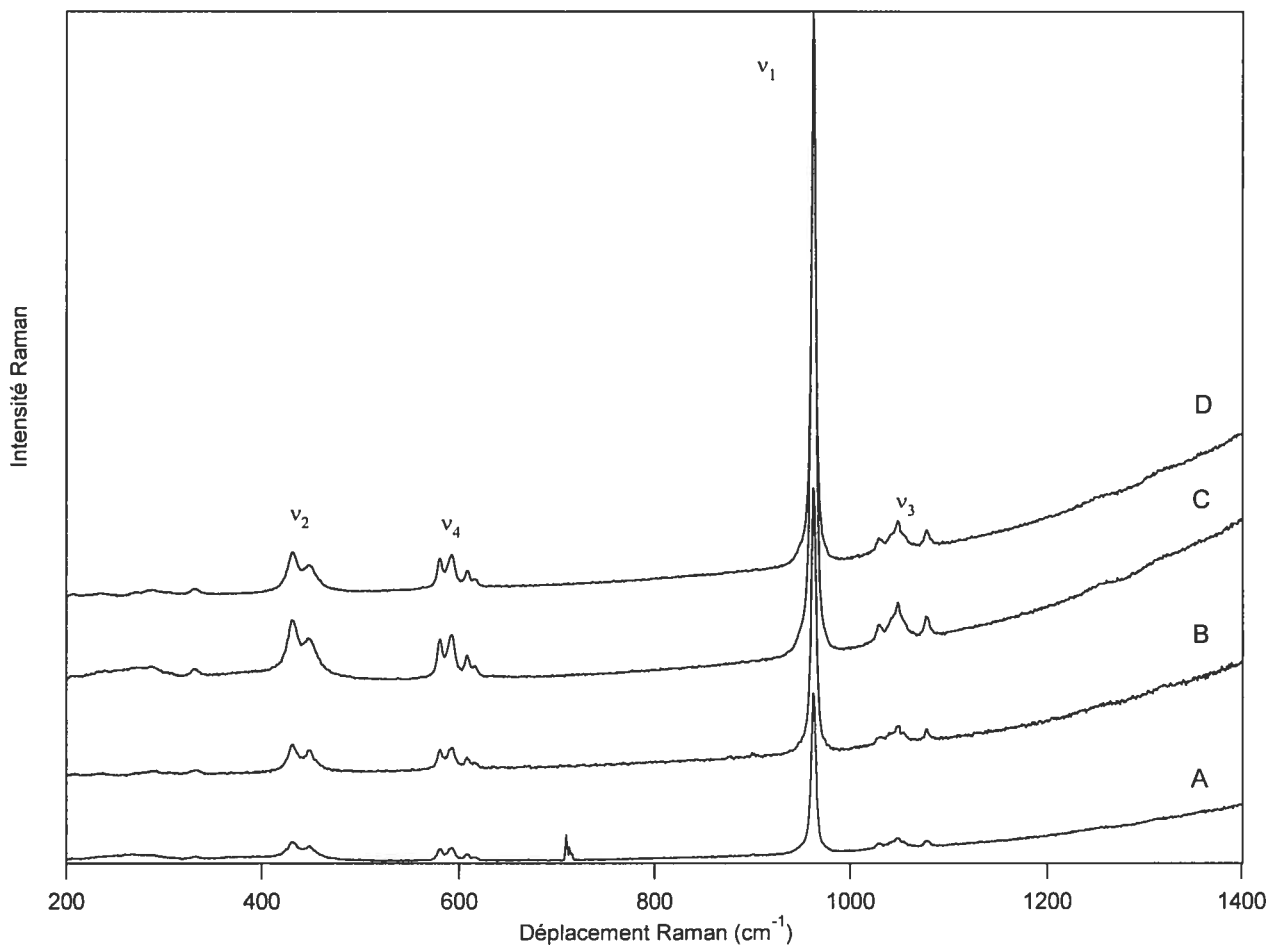
Nous avons déterminé des moyennes respectives de  $580,8 \text{ cm}^{-1}$ ,  $592,1 \text{ cm}^{-1}$ ,  $608,1 \text{ cm}^{-1}$  et  $616,7 \text{ cm}^{-1}$  pour les pics 1 à 4 avec des écarts types correspondant de  $0,3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $0,3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $0,2 \text{ cm}^{-1}$  et  $0,5 \text{ cm}^{-1}$ . Ici encore, les intensités relatives des pics sont assez similaires pour plusieurs spectres (A, C et D) avec néanmoins quelques petites variations (pic 3 du spectre A). Le spectre B contient un pic supplémentaire, nécessaire à reproduire le mode de vibration  $\nu_4$ . En effet, le nombre de fonction élémentaire nécessaire pour reproduire au mieux notre mode de vibration est supérieur à celui de l'expérience précédente. Si nous utilisons le même nombre de fonctions élémentaires que lorsque de l'expérience précédente, notre mode de vibration ne serait alors pas parfaitement reproduit. Les



largeurs des pics à mi-hauteur sont comparables sur les spectres C et D. Comparativement à ces deux spectres, des variations sont à noter sur les largeurs à mi-hauteur des pics du spectre A, ainsi que ceux du spectre B du à la présence d'un pic supplémentaire.

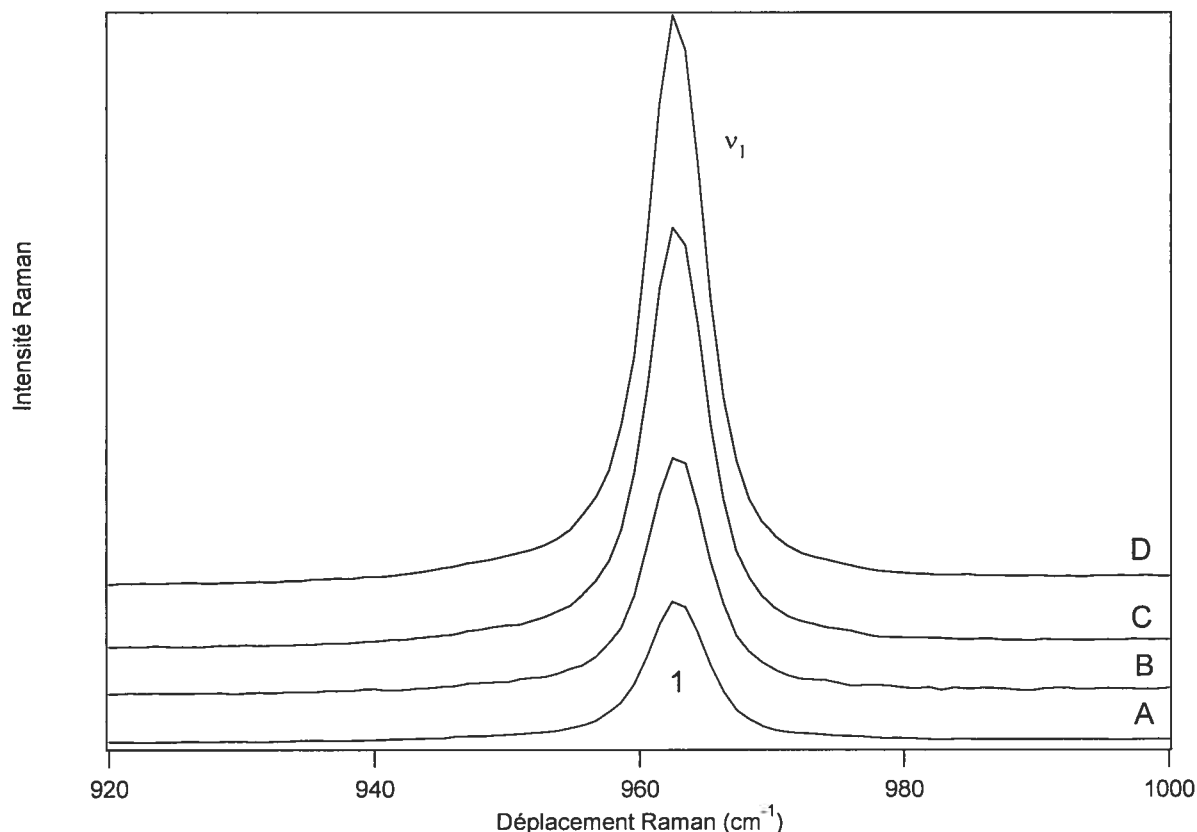
Nous remarquons donc que nous obtenons des valeurs qui diffèrent un peu plus lors de l'analyse fine des modes de vibration  $\nu_2$  et  $\nu_4$  que lors de celle du mode de vibration  $\nu_1$ . Nous expliquons cela par le fait que ces deux modes de vibration sont respectivement doublement et triplement dégénérés. Pour un anion  $\text{PO}_4^{3-}$  de symétrie tétraédrique parfaite, nous aurions obtenu un spectre contenant quatre bandes, chacune d'elle correspondant à un mode de vibration. Le fait que les anions de phosphate aient une symétrie légèrement déformée par rapport au tétraèdre parfait lève la dégénérescence des modes de vibration  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  et  $\nu_4$ . Le signal obtenu pour les deux modes  $\nu_2$  et  $\nu_4$  est très complexe. Nous y retrouverons des informations concernant le nombre d'anions de  $\text{PO}_4^{3-}$  différents et les déviations de la symétrie tétraédrique.

Nous avons effectué la même analyse pour l'hydroxyapatite sous forme de pastille et nous avons reproduit avec des fonctions de Voigt les mêmes modes de vibration. Une fois ces résultats analysés, nous pourrons alors comparer les deux formes de l'hydroxyapatite. Nous montrons sur la figure 3.9 un agrandissement du mode de vibration  $\nu_1$  sur lequel apparaît la fonction utilisée pour reproduire au mieux ce signal.



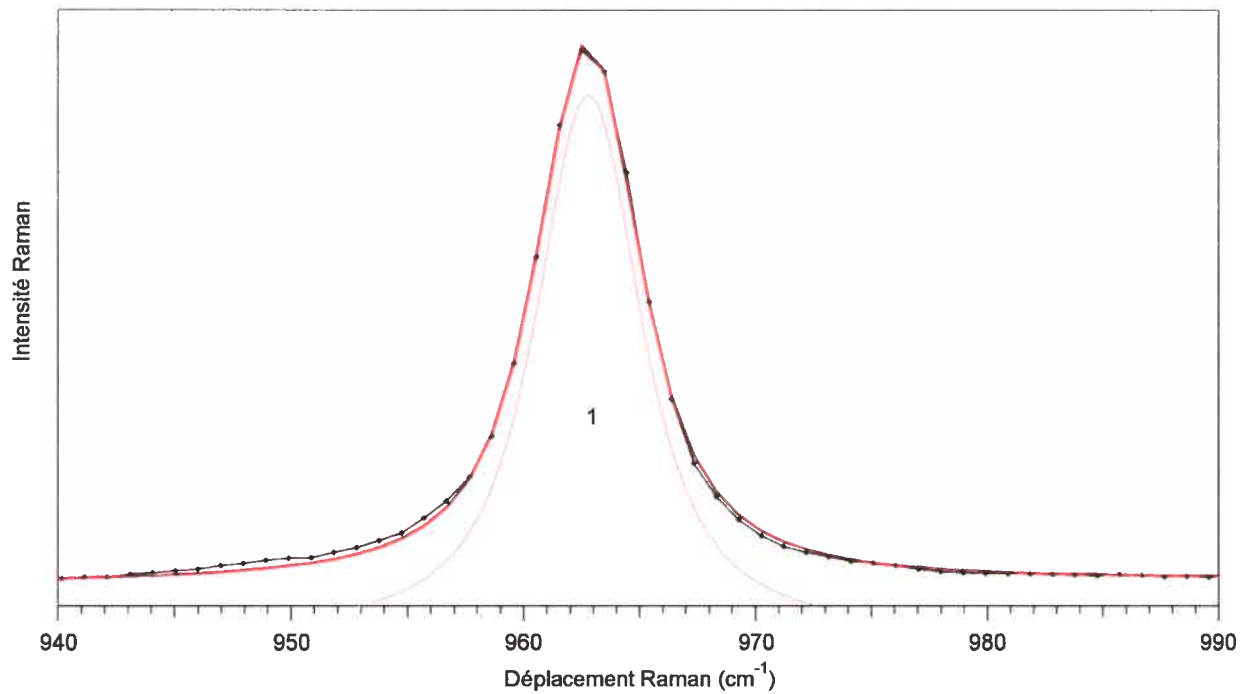
**Figure 3.8:** Spectres Raman de l'hydroxyapatite (OHAp) en pastille mesurés à plusieurs endroits (A à D) de l'échantillon avec  $\lambda_{\text{exc}} = 782 \text{ nm}$ .

La figure 3.8 montre que nous avons une bonne reproductibilité des spectres à différents endroits de l'échantillon. Nous notons que les quatre modes de vibration sont présents sur les quatre spectres A, B, C et D et ont des énergies, des intensités et des allures identiques.



**Figure 3.9:** Agrandissement du spectre de l'hydroxyapatite (OHAp) en pastille aux énergies du mode de vibration  $\nu_1$ . Apparaît la courbe rouge (profil de Voigt) permettant de reproduire au mieux ce mode de vibration.

Sur la figure 3.9, nous remarquons que nous n'avons eu besoin que d'une seule fonction de Voigt pour reproduire parfaitement le mode de vibration  $\nu_1$  de l'hydroxyapatite en pastille. Cette analyse permet d'affirmer que nous sommes en présence d'un seul type d'anion  $\text{PO}_4^{3-}$  dans la structure de ce composé, à la différence du composé en poudre qui contenait un épaulement vers  $948 \text{ cm}^{-1}$ . Nous pouvons alors conclure qu'il existe une légère différence entre les deux échantillons d'hydroxyapatite.



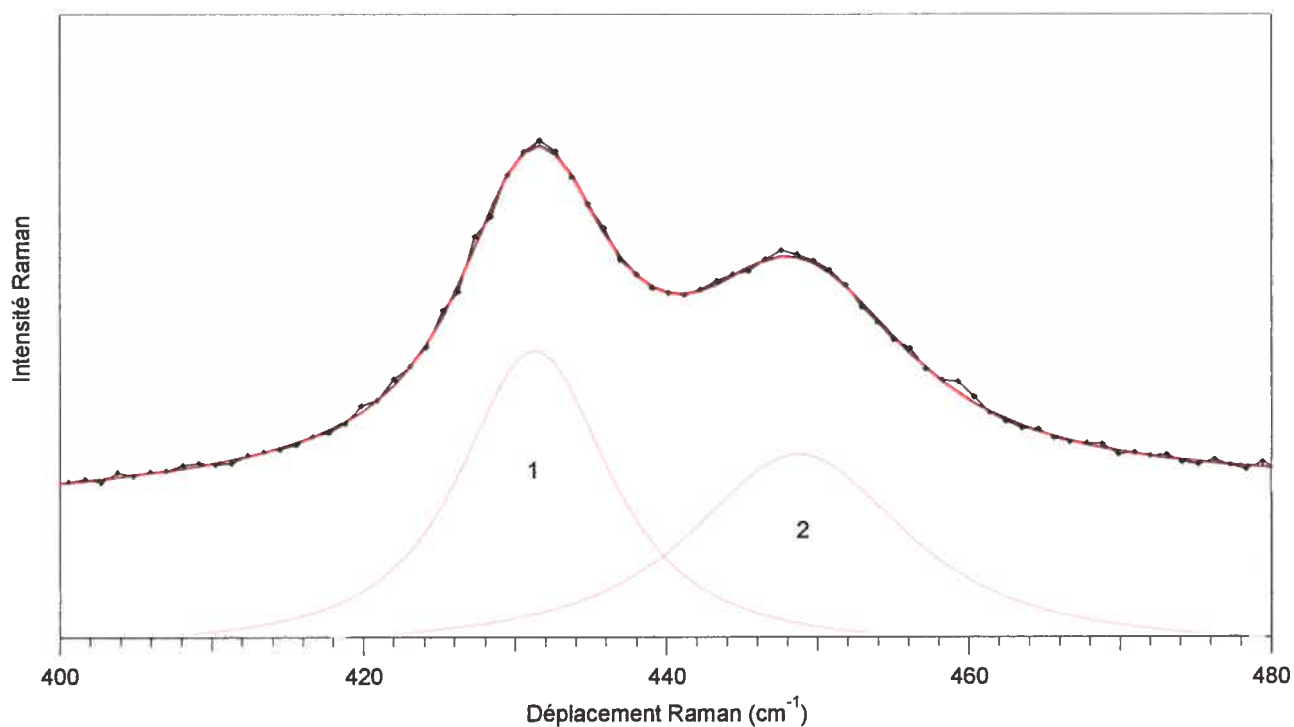
**Figure 3.10:** Agrandissement du spectre de l'hydroxyapatite (OHAp) en pastille aux énergies du mode de vibration  $\nu_1$ . Apparaît la courbe rouge (profil de Voigt) permettant de reproduire au mieux ce mode de vibration.

Ci-dessus, nous présentons la figure 3.10 dont le but est de montrer l'excellent accord entre le spectre expérimental et la simulation.

**Tableau 3.4:** Récapitulatif des déplacements Raman en  $\text{cm}^{-1}$  pour le mode de vibration  $\nu_1$  de l'hydroxyapatite (OHAp) en pastille.

	Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	Largeur ( $\text{cm}^{-1}$ )
<b>A</b>		
<b>Pic 1:</b>	962,8	5,4
<b>B</b>		
<b>Pic 1:</b>	962,8	5,5
<b>C</b>		
<b>Pic 1:</b>	962,7	5,2
<b>D</b>		
<b>Pic 1:</b>	962,8	5,3

Ici, il n'y a pas de comparaison possible pour les intensités relatives puisqu'un seul pic a été nécessaire pour la reproduction de mode de vibration  $\nu_1$  de l'hydroxyapatite en pastille. Nous notons l'excellente reproductibilité entre les différentes énergies des maxima énergétiques et des largeurs à mi-hauteur de la bande pour cet échantillon.



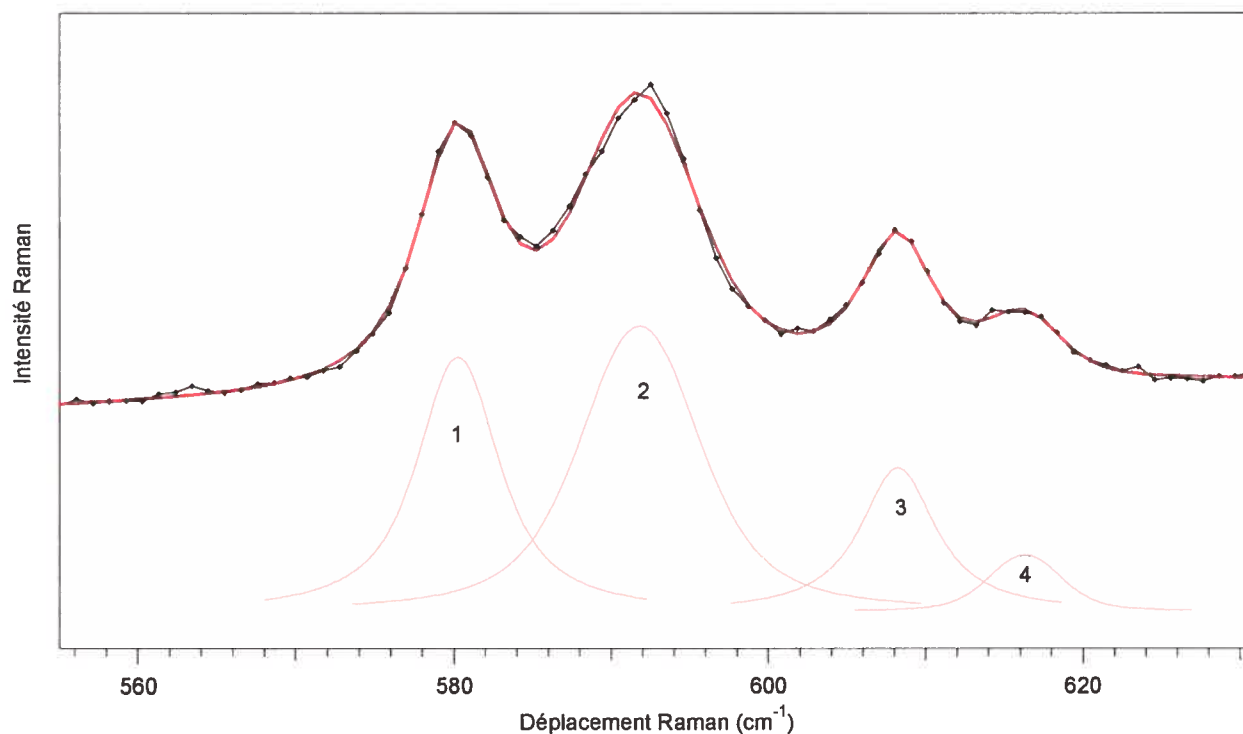
**Figure 3.11:** Agrandissement du spectre de l'hydroxyapatite (OHAp) en pastille aux énergies du mode de vibration  $\nu_2$ . Apparaissent les courbes rouges (profils de Voigt) permettant de reproduire au mieux ce mode de vibration.

Nous remarquons que, similairement à la forme en poudre, le mode de vibration  $\nu_2$  de l'hydroxyapatite en pastille est très précisément reproduit à l'aide de deux fonctions (figure 3.11), tout comme pour la forme poudre (figure 3.6).

**Tableau 3.5:** Récapitulatif des déplacements Raman en  $\text{cm}^{-1}$  pour le mode de vibration  $\nu_2$  de l'hydroxyapatite (OHAp) en pastille.

	Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	Largeur ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensité relative
<b>A</b>			
<b>Pic 1:</b>	431,4	11,9	53%
<b>Pic 2:</b>	448,8	15,1	47%
<b>B</b>			
<b>Pic 1:</b>	431,4	10,8	54%
<b>Pic 2:</b>	448,6	12,6	46%
<b>C</b>			
<b>Pic 1:</b>	431,2	12,0	51%
<b>Pic 2:</b>	448,7	15,6	49%
<b>D</b>			
<b>Pic 1:</b>	431,2	12,1	51%
<b>Pic 2:</b>	448,8	17,8	49%

Les maxima des pics 1 et 2 pour les quatre spectres ne varient que de  $0,2 \text{ cm}^{-1}$ , témoignant ainsi de la grande reproductibilité de l'expérience et de l'homogénéité de la surface. Nous calculons des moyennes de  $431,3 \text{ cm}^{-1}$  pour le maximum du premier pic et de  $448,7 \text{ cm}^{-1}$  pour celui du second avec des écarts types de  $0,1 \text{ cm}^{-1}$ . Les intensités relatives pour chacun des pics sont pratiquement identiques pour chaque spectre. Enfin, nous remarquons quelques différences dans les valeurs des largeurs à mi-hauteur pour des pics correspondant aux différents spectres mesurés. Nous pouvons néanmoins remarquer que les valeurs des quatre spectres A, B, C et D ont la même tendance.



**Figure 3.12:** Agrandissement du spectre de l'hydroxyapatite (OHAp) en pastille aux énergies du mode de vibration  $\nu_4$ . Apparaissent les courbes rouges (profils de Voigt) permettant de reproduire au mieux ce mode de vibration.

Sur la figure 3.12, les quatre bandes nécessaires pour reproduire le mode de vibration  $\nu_4$  sont illustrées. C'est le même nombre de fonctions dont nous avons eu besoin pour reproduire le même mode de vibration pour l'hydroxyapatite en poudre (figure 3.7 et tableau 3.3). La reproduction du signal est d'aussi bonne qualité que celle réalisée sur le composé sous forme de poudre pour ce mode de vibration.



**Tableau 3.6:** Récapitulatif des déplacements Raman en  $\text{cm}^{-1}$  pour le mode de vibration  $\nu_4$  de l'Hydroxyapatite (OHAp) en pastille.

	Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	Largeur ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensité relative
<b>A</b>			
<b>Pic 1:</b>	580,5	6,7	37%
<b>Pic 2:</b>	591,9	6,1	39%
<b>Pic 3:</b>	608,1	6,2	20%
<b>Pic 4:</b>	616,3	4,7	4%
<b>B</b>			
<b>Pic 1:</b>	580,3	6,0	32%
<b>Pic 2:</b>	591,9	3,0	48%
<b>Pic 3:</b>	608,1	5,3	15%
<b>Pic 4:</b>	616,0	6,1	5%
<b>C</b>			
<b>Pic 1:</b>	580,2	6,2	31%
<b>Pic 2:</b>	591,8	3,0	48%
<b>Pic 3:</b>	608	5,7	14%
<b>Pic 4:</b>	615,9	2,8	6%
<b>D</b>			
<b>Pic 1:</b>	580,2	6,2	32%
<b>Pic 2:</b>	591,8	4,2	46%
<b>Pic 3:</b>	608,2	5,7	17%
<b>Pic 4:</b>	616,3	5,4	5%

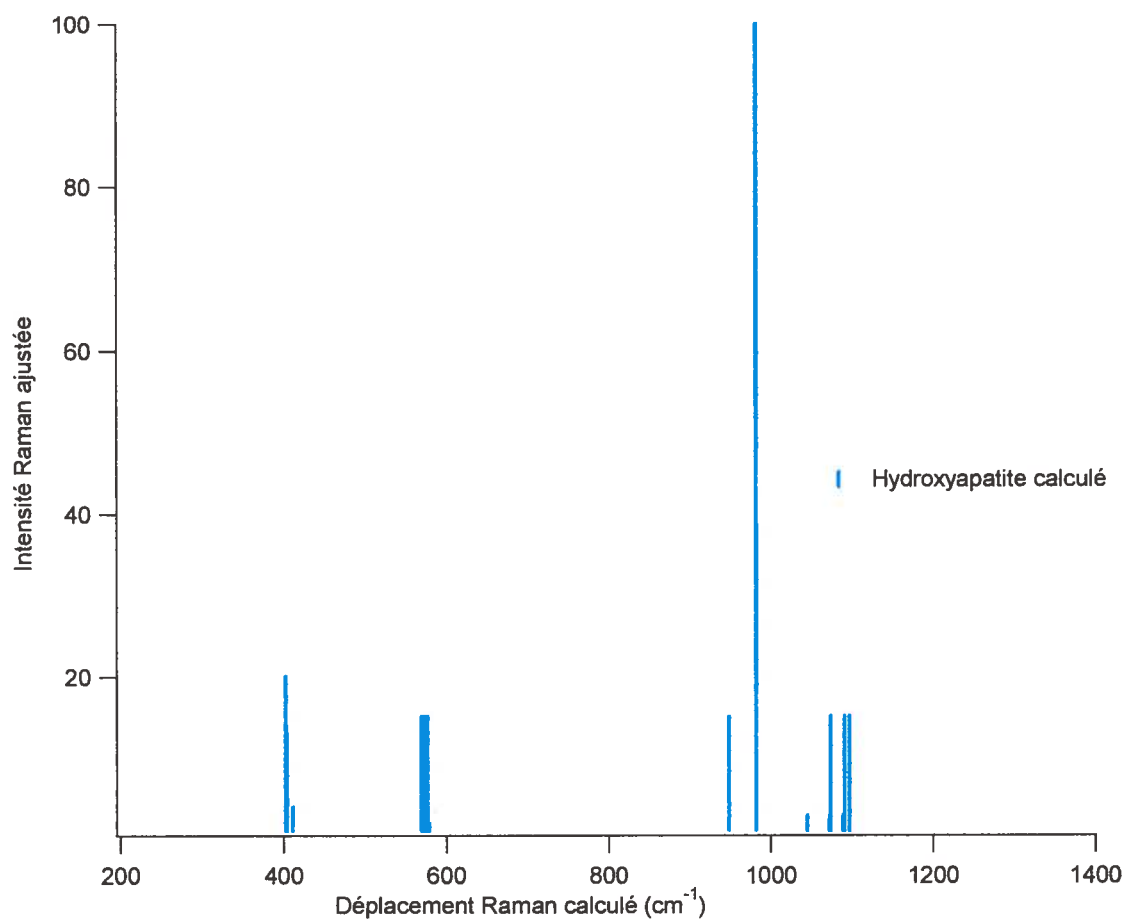
Nous avons des moyennes respectives pour les maxima des pics 1 à 4 de  $580,3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $591,9 \text{ cm}^{-1}$ ,  $608,1 \text{ cm}^{-1}$  et  $616,1 \text{ cm}^{-1}$  et avec des écarts types de  $0,1 \text{ cm}^{-1}$ ,  $0,1 \text{ cm}^{-1}$ ,  $0,1 \text{ cm}^{-1}$  et  $0,2 \text{ cm}^{-1}$ . Les intensités relatives des pics 1 à 4 sont presque identiques pour les spectres B, C et D, et varient quelque peu pour le spectre A, en particulier celle du pic 1. Enfin, les valeurs des largeurs à mi-hauteur ne varient que très peu d'un spectre à l'autre avec une variation maximale de  $3,1 \text{ cm}^{-1}$ . Si nous comparons le mode de vibration  $\nu_4$  pour les deux formes de l'hydroxyapatite (en pastille et en poudre) nous remarquons qu'il existe une grande ressemblance. Les maxima varient très peu d'un composé à l'autre avec

un écart maximal pour le pic 4 avec  $0,4 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui est faible. De plus nous retrouvons la même répartition des intensités relatives pour chaque pic.

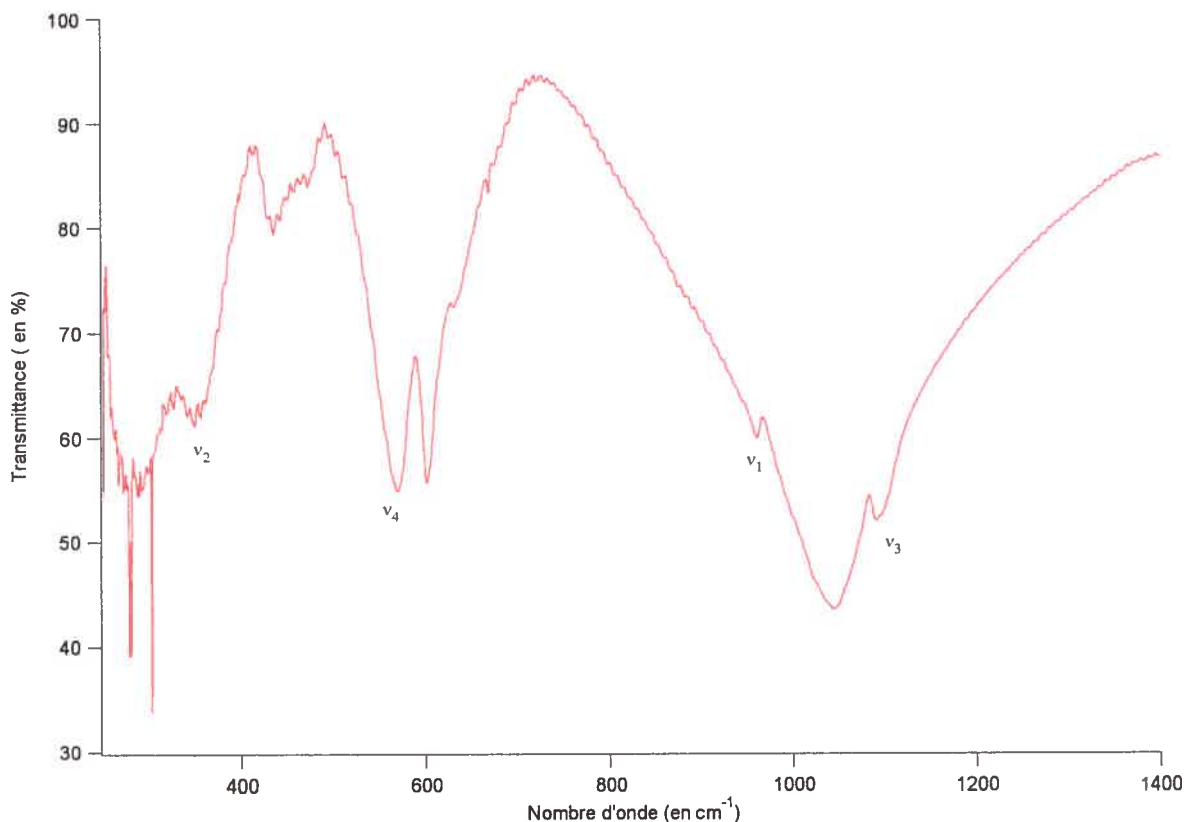
Pour l'hydroxyapatite, nous avons, à partir de la structure de ce composé, fait des calculs permettant d'obtenir des spectres vibrationnels théoriques. Après avoir déterminé précisément la structure de chacun des différents anions de phosphate, nous avons utilisé les coordonnées spatiales de ces anions pour calculer leurs énergies de vibration. L'hydroxyapatite contient six anions de phosphate différents dans une maille et chacun aura des énergies de vibration différentes. Lorsque nous faisons le calcul, nous n'obtenons comme résultat que l'énergie à laquelle la vibration se fait. Lorsque l'on effectue un calcul pour un anion de phosphate donné, nous nous retrouvons avec une énergie pour le mode de vibration  $\nu_1$ , deux énergies pour le mode de vibration  $\nu_2$  et trois énergies pour les modes de vibrations  $\nu_3$  et  $\nu_4$ . Nous pouvons voir sur le spectre théorique présenté ci-dessous que le mode de vibration  $\nu_1$  a deux bandes, une de forte intensité et l'autre de plus faible intensité et également de plus faible énergie. Nous obtenons deux bandes d'intensités différentes car nous avons mesuré cinq énergies de vibration similaires sur les six anions  $\text{PO}_4^{3-}$  et une de plus faible énergie. Nous avons alors regroupé ces cinq énergies, en avons fait une moyenne. Il en résulte une valeur énergétique dont l'intensité est cinq fois supérieure à la bande correspondant à  $\nu_1$  de plus faible énergie. Si l'on compare ce résultat au spectre expérimental de l'hydroxyapatite, présenté à la figure 3.8, nous retrouvons le même schéma : une bande de forte intensité avec un épaulement à une énergie légèrement plus faible. L'écartement entre ces deux bandes dans le spectre expérimental est d'environ  $15 \text{ cm}^{-1}$  et est d'environ  $33 \text{ cm}^{-1}$  pour le spectre calculé. Cette différence d'écartement témoigne de la mauvaise reproduction du spectre expérimental par le calcul.

Nous avons plus de difficultés à apercevoir une réelle relation entre les énergies calculées pour les autres modes de vibration et le spectre expérimental de ce composé.

Nous pouvons tout de même affirmer que le modèle proposé par le calcul est proche de la réalité pour le mode de vibration totalement symétrique.



**Figure 3.13 :** Spectre Raman calculé de l'hydroxyapatite.

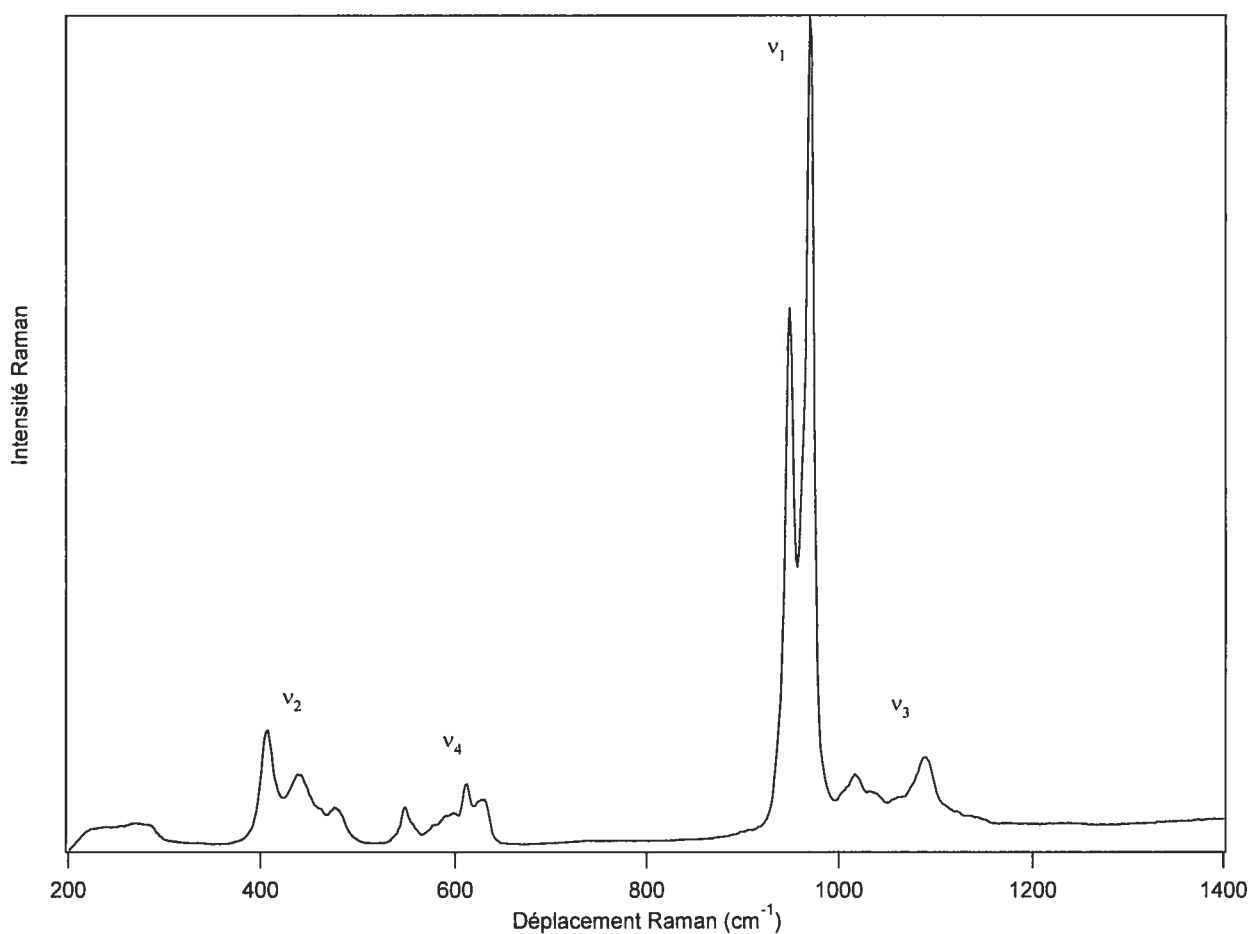


**Figure 3.14 :** Spectre infrarouge de l'hydroxyapatite

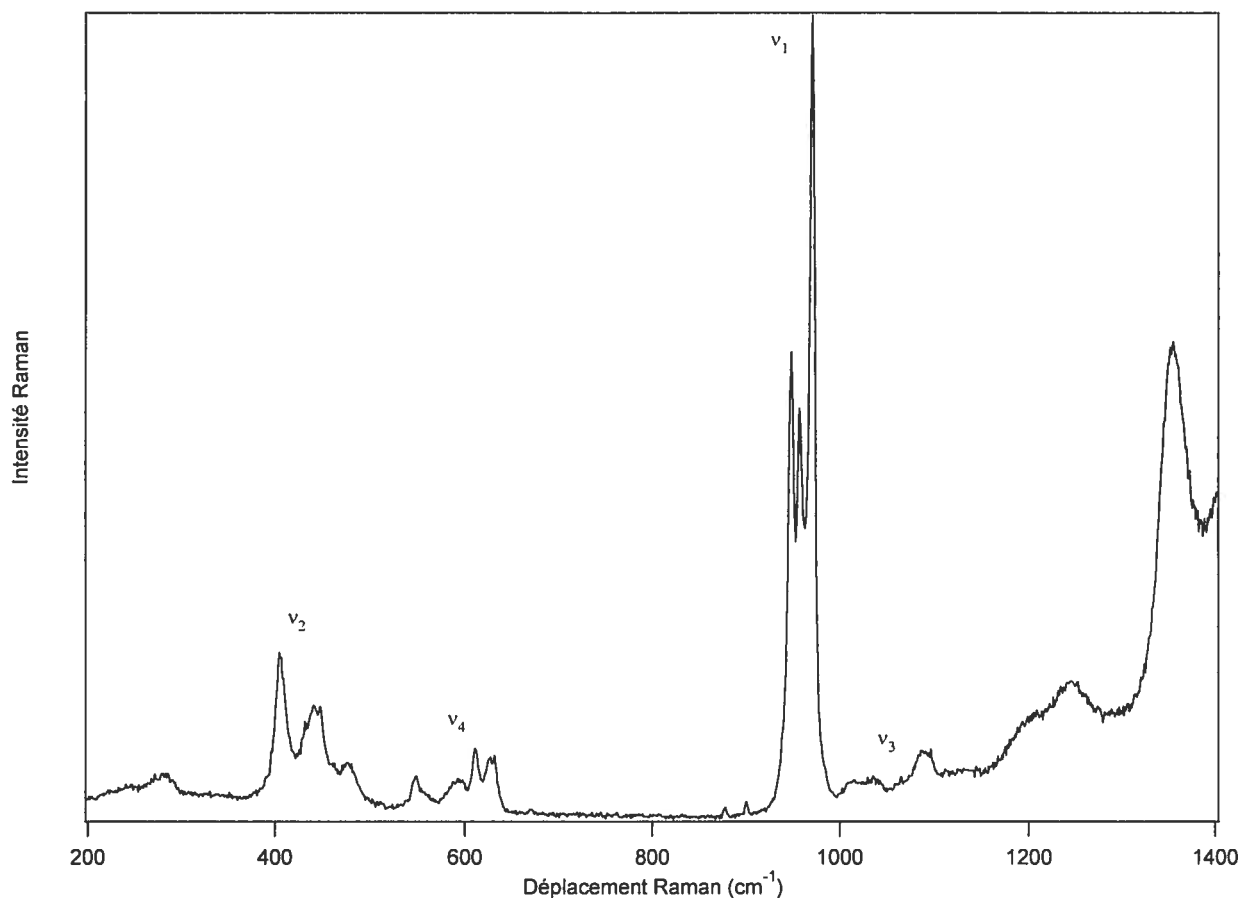
Nous avons également enregistré le spectre infrarouge de l'hydroxyapatite. Celui-ci nous permet d'observer les quatre modes de vibrations de l'anion de phosphate mais nous offre beaucoup moins de détails que les spectres micro-Raman. Nous remarquons que le mode de vibration  $\nu_1$  est présent sous la forme d'un signal ne contenant qu'un maximum. Cela correspond bien à la bande que nous avons analysé sur le spectre Raman. Nous pensons que l'épaule que nous avons détecté à des énergies plus faibles n'est pas visible en spectroscopie infrarouge et est probablement masqué par l'absorption intense dans cette région. De plus, nous notons que le mode de vibration  $\nu_2$  a une énergie de vibration en IR aux alentours de  $350 \text{ cm}^{-1}$  et est inférieure à celle obtenue en spectroscopie Raman d'environ  $80 \text{ cm}^{-1}$ .

### 3.3 Spectroscopie Raman et infrarouge du $\beta$ -TCP

Pour le  $\beta$ -TCP, nous avons aussi mesurés le spectre Raman de plusieurs échantillons. Seuls deux de ces composés nous permettent d'observer distinctement les quatre modes de vibration de l'anion  $\text{PO}_4^{3-}$ . Parmi ces deux composés, l'un est sous forme de pastille et l'autre est sous forme de poudre. Nous présentons les spectres Raman sur les figures 3.15 et 3.16.



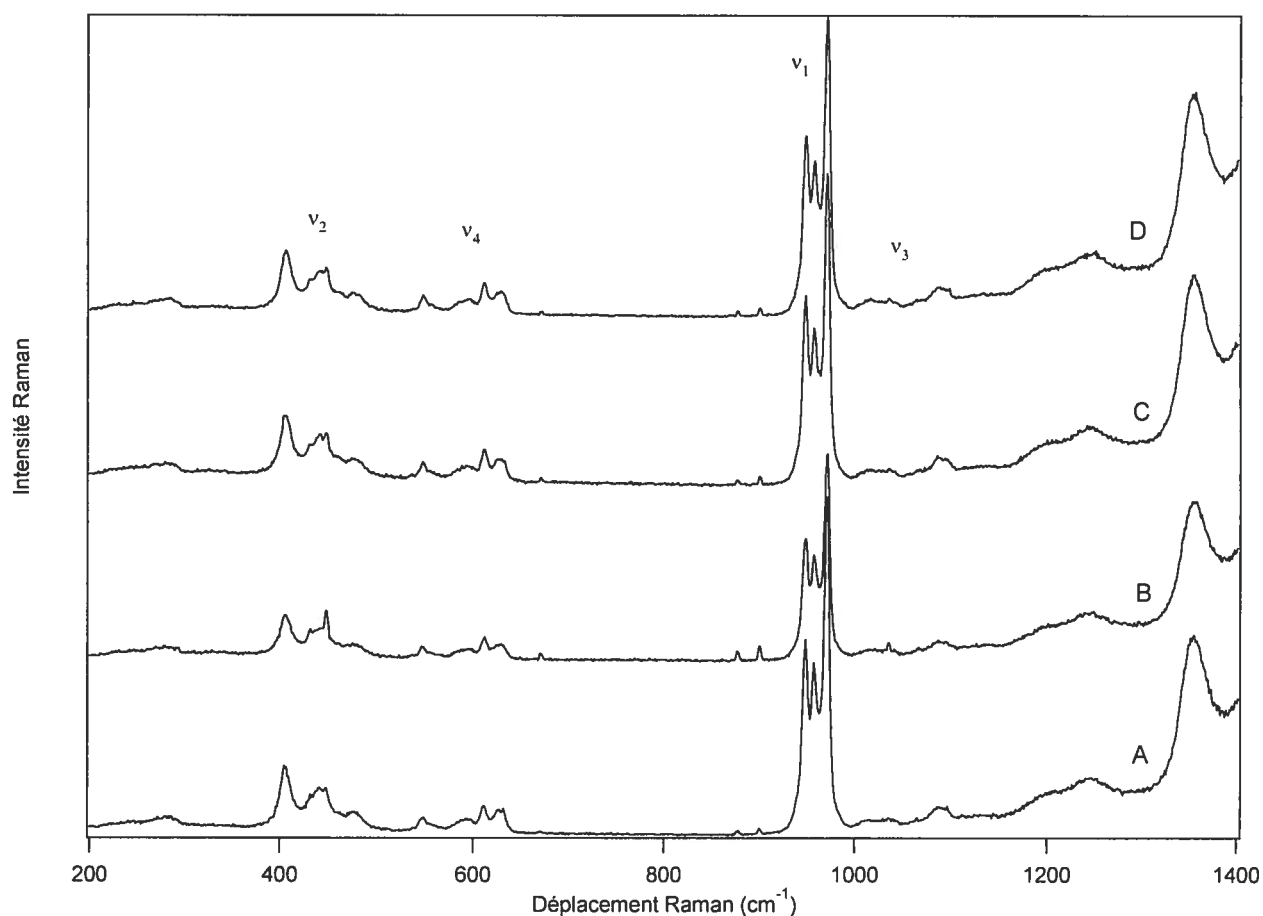
**Figure 3.15:** Spectres Raman du  $\beta$ -TCP en poudre obtenu avec  $\lambda_{\text{exc}} = 782 \text{ nm}$



**Figure 3.16:** Spectres Raman du  $\beta$ -TCP en pastille obtenu avec  $\lambda_{\text{exc}} = 782 \text{ nm}$

Sur ces deux figures, nous voyons que les quatre modes de vibration de l'anion de phosphate apparaissent. Le spectre obtenu pour le composé sous forme de pastille contient plus de bruit de fond que celui obtenu pour le composé en poudre. De plus, nous notons une légère différence dans l'aspect des bandes des deux figures. Contrairement à ce que nous avons vu pour l'hydroxyapatite, le  $\beta$ -TCP a une bande pour le mode de vibration  $v_1$  contenant plusieurs maxima distincts. Nous en notons trois apparents pour le composé en pastille alors que nous n'en notons que deux avec un épaulement au milieu pour le composé en poudre. Cela implique la présence de différents anions de phosphate pour le  $\beta$ -TCP. Nous avons analysé chacun de ces modes de vibration en utilisant des fonctions de Voigt selon la méthode déjà utilisée pour l'hydroxyapatite.

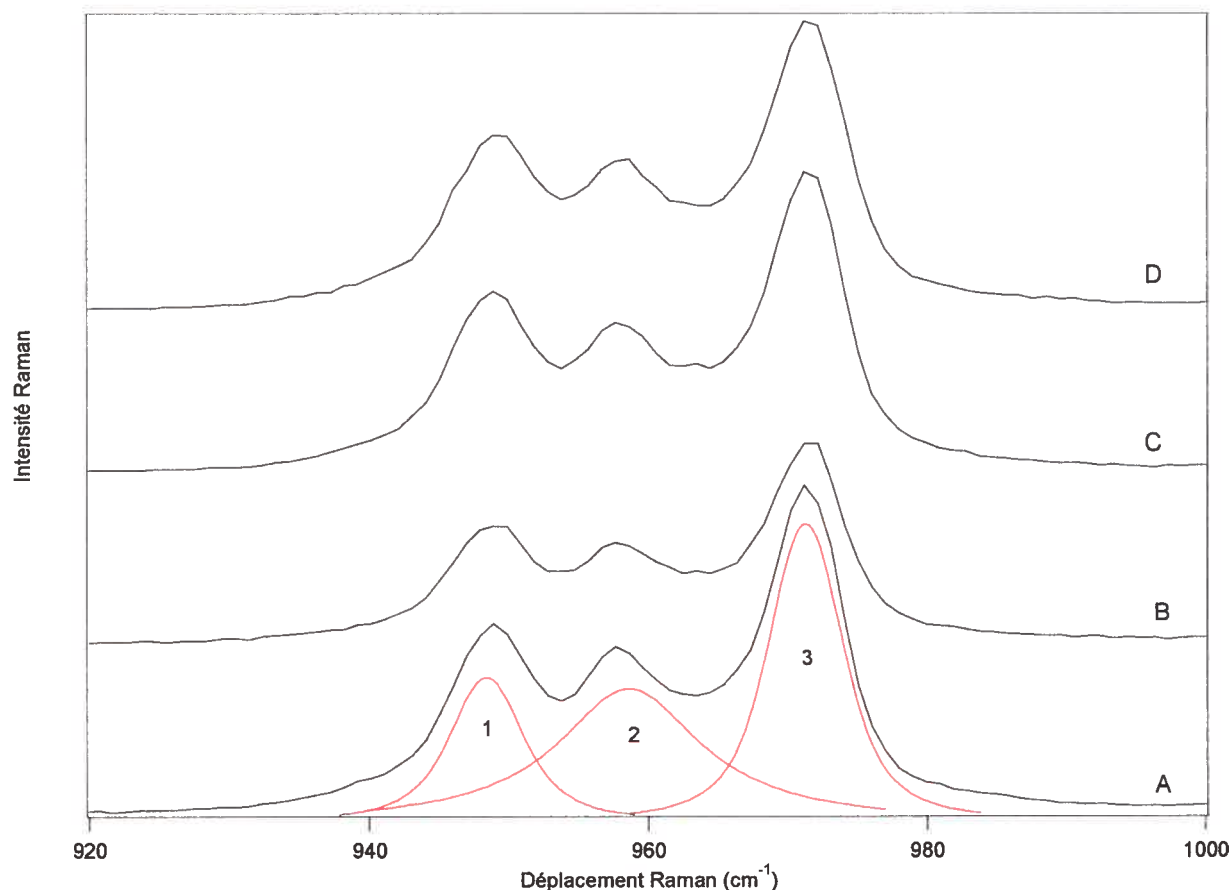
Nous allons présenter dans un premier temps cette étude pour le composé sous forme en pastille puis dans un deuxième temps celle pour le composé sous forme de poudre. Enfin nous ferons une comparaison de ces résultats.



**Figure 3.17:** Spectres Raman du  $\beta$ -TCP en pastille mesurés à plusieurs endroits (A à D) de l'échantillon avec  $\lambda_{\text{exc}} = 782 \text{ nm}$ .

Les quatre spectres pris en des endroits différents de l'échantillon et présentés sur la figure 3.17 montrent à première vue une bonne reproductibilité de l'expérience et attestent de l'homogénéité que présente ce composé en surface.

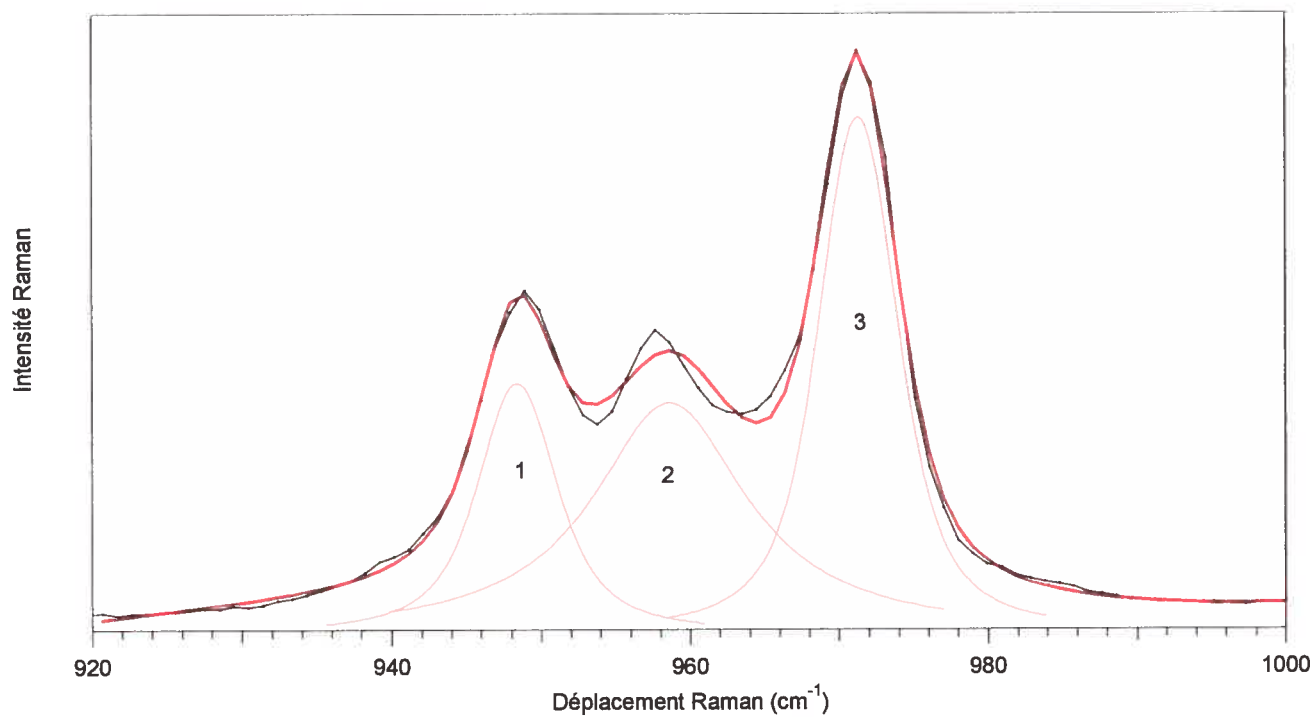
Nous avons reproduit les bandes des modes de vibration  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  et  $\nu_4$  et présentons ces résultats sur les figures 3.18, 3.19, 3.20 et 3.21.



**Figure 3.18:** Agrandissement du spectre du  $\beta$ -TCP en pastille aux énergies du mode de vibration  $\nu_1$ . Apparaissent les courbes (profils de Voigt) permettant de reproduire au mieux ce mode de vibration.

Lorsque l'on agrandit le spectre autour de la zone énergétique à laquelle apparaît le mode de vibration  $\nu_1$ , nous nous apercevons que nous avons besoin d'utiliser trois fonctions pour reproduire au mieux la forme de la bande. Nous affirmons donc que le composé du  $\beta$ -TCP en pastille contient trois types d'anions de phosphate différents. Nous voulons désormais comparer les valeurs des maxima mais aussi des largeurs à mi-hauteur et des aires relatives pour chacune des fonctions utilisées lors des reproductions des bandes pour le mode de vibration  $\nu_1$ .





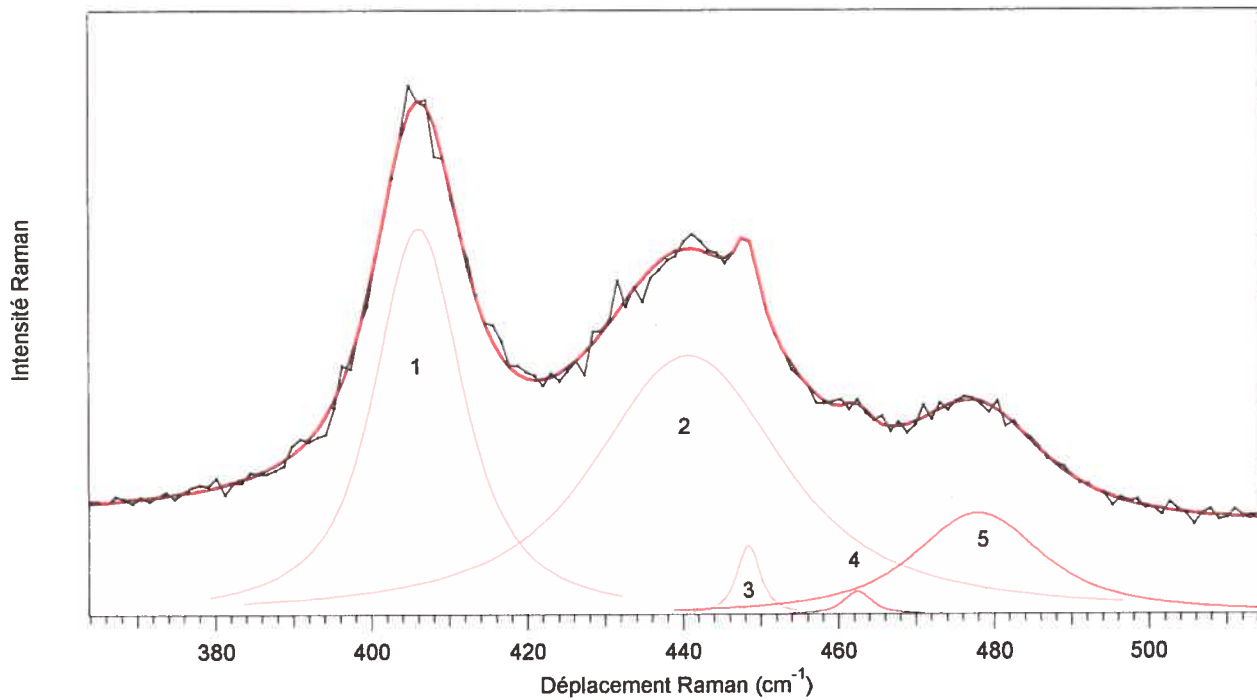
**Figure 3.19:** Agrandissement du spectre du  $\beta$ -TCP en pastille aux énergies du mode de vibration  $\nu_1$ . Apparaissent les courbes rouges (profils de Voigt) permettant de reproduire au mieux ce mode de vibration.

**Tableau 3.7:** Récapitulatif des déplacements Raman en  $\text{cm}^{-1}$  pour le mode de vibration  $\nu_1$  du  $\beta$ -TCP en pastille.

	Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	Largeur ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensité relative
<b>A</b>			
<b>Pic 1:</b>	948,4	4,3	17%
<b>Pic 2:</b>	958,3	11,5	39%
<b>Pic 3:</b>	971,4	6,2	44%
<b>B</b>			
<b>Pic 1:</b>	948,4	4,1	24%
<b>Pic 2:</b>	958,6	12,2	38%
<b>Pic 3:</b>	971,4	6,2	38%
<b>C</b>			
<b>Pic 1:</b>	948,7	4,0	25%
<b>Pic 2:</b>	958,7	11,8	37%
<b>Pic 3:</b>	971,4	6,6	38%
<b>D</b>			
<b>Pic 1:</b>	948,4	4,1	22%
<b>Pic 2:</b>	958,7	12,5	40%
<b>Pic 3:</b>	971,3	6,3	38%

Les variations des différents maxima sont parmi les plus basses rencontrés jusqu'à présent avec des valeurs de  $0,3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $0,3 \text{ cm}^{-1}$  et  $0,1 \text{ cm}^{-1}$  pour les pics 1, 2 et 3. Nous obtenons également des moyennes de  $948,5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $958,6 \text{ cm}^{-1}$  et  $971,4 \text{ cm}^{-1}$  avec des écarts types respectifs de  $0,2 \text{ cm}^{-1}$ ,  $0,2 \text{ cm}^{-1}$  et de  $0,1 \text{ cm}^{-1}$ . De même que les valeurs des intensités relatives sont semblables d'un spectre à l'autre. Enfin, nous avons également une grande similitude dans les valeurs des largeurs de pic à mi-hauteur pour chacun des pics de chaque spectre. Ces valeurs nous permettent de confirmer la bonne reproductibilité des mesures de spectres ainsi que l'homogénéité du composé en surface. Rien ne nous permet d'expliquer cette grande différence de largeur à mi-hauteur. De plus

la simple lecture graphique des spectres A, B, C et D ne nous laisse pas entrevoir de grande différence de ces largeurs à mi-hauteur.



**Figure 3.20:** Agrandissement du spectre du  $\beta$ -TCP en pastille aux énergies du mode de vibration  $\nu_2$ . Apparaissent les courbes (profils de Voigt) permettant de reproduire au mieux ce mode de vibration.

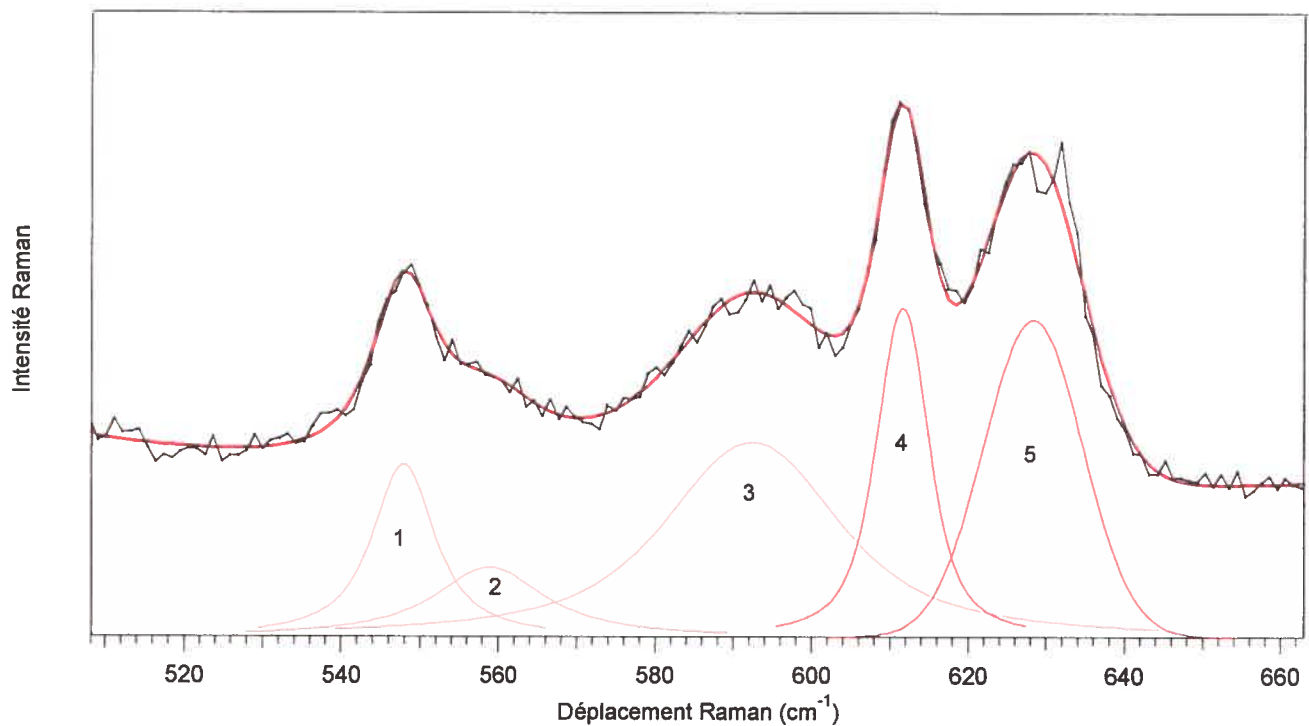
Nous voyons sur la figure 3.20 que le signal du mode de vibration  $\nu_2$  est très compliqué. Il devient alors plus difficile de reproduire parfaitement ce signal.

**Tableau 3.8:** Récapitulatif des déplacements Raman en  $\text{cm}^{-1}$  pour le mode de vibration  $\nu_2$  du  $\beta$ -TCP en pastille.

	Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	Largeur ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensité relative
<b>A</b>			
<b>Pic 1:</b>	406,1	13,6	35%
<b>Pic 3:</b>	440,7	28,3	48%
<b>Pic 4:</b>	448,4	3,4	4%
<b>Pic 5:</b>	477,4	23,1	13%
<b>B</b>			
<b>Pic 1:</b>	406,1	12,0	57%
<b>Pic 2:</b>	430,5	4,0	3%
<b>Pic 3:</b>	441,4	12,0	30%
<b>Pic 4:</b>	448,6	3,4	6%
<b>Pic 5:</b>	478,8	10,8	5%
<b>C</b>			
<b>Pic 1:</b>	406,2	12,7	54%
<b>Pic 2:</b>	430,5	6,2	5%
<b>Pic 3:</b>	441,5	4,4	34%
<b>Pic 4:</b>	448,5	3,7	4%
<b>Pic 5:</b>	478,5	10,4	3%
<b>D</b>			
<b>Pic 1:</b>	406,0	13,1	48%
<b>Pic 2:</b>	431,3	0,9	1%
<b>Pic 3:</b>	440,9	6,0	45%
<b>Pic 4:</b>	448,3	3,2	2%
<b>Pic 5:</b>	477,8	13,9	4%

Nous obtenons des moyennes respectives de  $406,4 \text{ cm}^{-1}$ ,  $430,8 \text{ cm}^{-1}$ ,  $441,1 \text{ cm}^{-1}$ ,  $448,5 \text{ cm}^{-1}$  et  $478,1 \text{ cm}^{-1}$  et avec des écarts types respectifs de  $0,1 \text{ cm}^{-1}$ ,  $0,5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $0,4 \text{ cm}^{-1}$ ,  $0,1 \text{ cm}^{-1}$  et  $0,6 \text{ cm}^{-1}$ . Les intensités relatives des aires sont équivalentes pour les spectres B, C et D, mais différentes de celles du spectre A, qui contient un pic de moins. Le spectre A centré sur le mode de vibration permettant visualiser cette absence de maximum vers les  $430 \text{ cm}^{-1}$  n'est pas présenté. Enfin, nous notons que les largeurs des pics à mi-hauteur sont du même ordre de grandeur et la hiérarchie est respectée pour les spectres B, C et D,

bien que les chiffres correspondent de manière moins flagrante que pour les autres comparaisons de spectre. Le spectre A a des largeurs à mi-hauteur propre à lui. Nous remarquons qu'il est plus difficile d'obtenir des résultats concordant d'un spectre à l'autre pour les patrons complexes observés ici. La méthode de reproduction des bandes des modes de vibration a donc ses limites. Elle est très efficace pour des systèmes simples contenant un ou deux types d'anions  $\text{PO}_4^{3-}$ , mais lorsque l'on atteint trois anions de phosphate inéquivalents par maille, elle commence à montrer ses limites, et nous voyons que les résultats obtenus varient bien plus d'un spectre à l'autre pour le même échantillon.



**Figure 3.21:** Agrandissement du spectre du  $\beta$ -TCP en pastille aux énergies du mode de vibration  $\nu_4$ . Apparaissent les courbes rouges (profils de Voigt) permettant de reproduire au mieux ce mode de vibration.

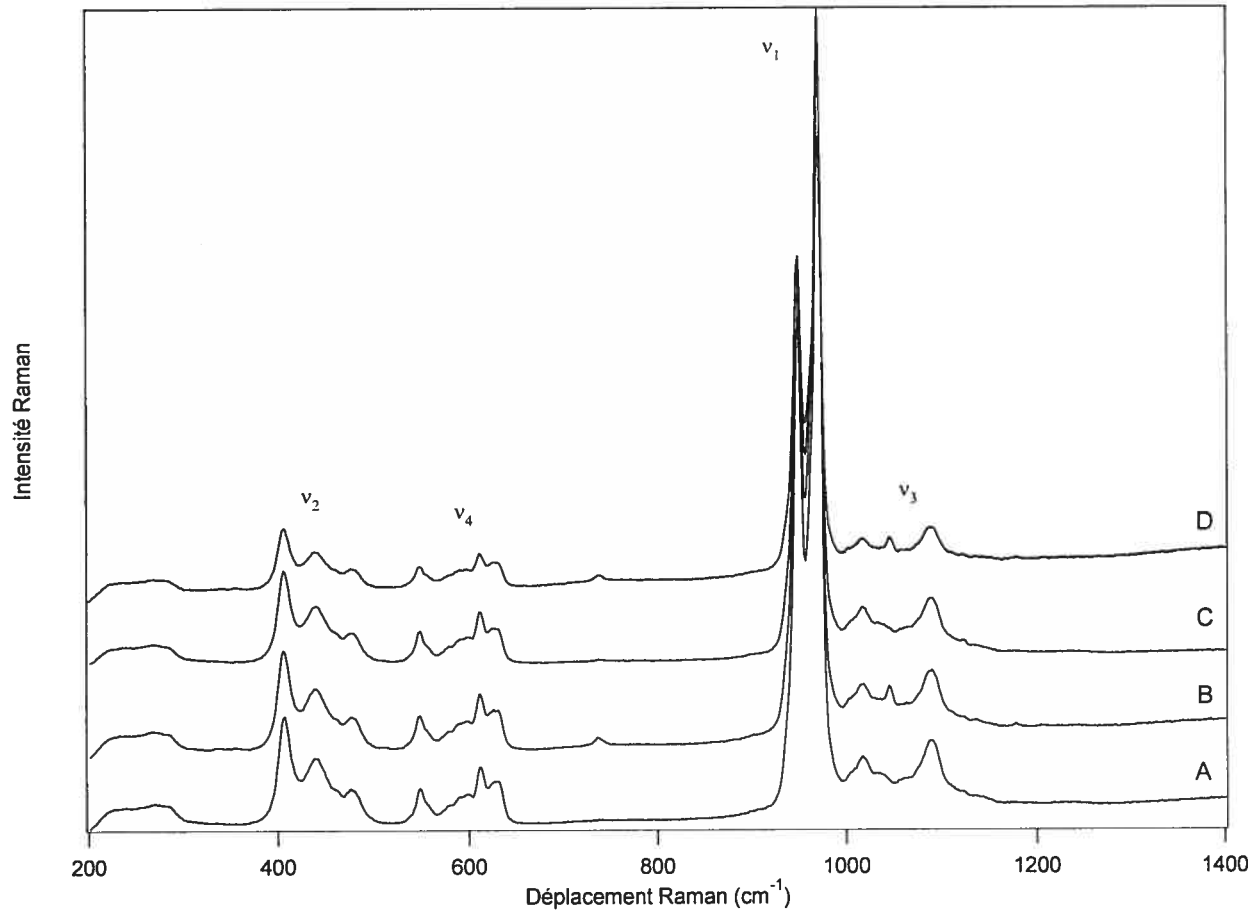
Pour la reproduction du mode de vibration  $\nu_4$  nous rencontrons le même type de problème que pour le mode de vibration  $\nu_2$ . En effet, nous avons besoin d'utiliser un total de cinq fonctions de Voigt pour obtenir une bonne reproduction de la bande.

**Tableau 3.9:** Récapitulatif des déplacements Raman en  $\text{cm}^{-1}$  pour le mode de vibration  $\nu_4$  du  $\beta$ -TCP en pastille.

	Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	Largeur ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensité relative
<b>A</b>			
<b>Pic 1:</b>	547,5	5,1	4%
<b>Pic 2:</b>	553,6	24,4	18%
<b>Pic 3:</b>	592,7	24,8	26%
<b>Pic 4:</b>	611,8	7,4	21%
<b>Pic 5:</b>	627,7	16,2	31%
<b>B</b>			
<b>Pic 1:</b>	547,8	5,2	3%
<b>Pic 2:</b>	552,6	30,2	27%
<b>Pic 3:</b>	592,6	29,6	33%
<b>Pic 4:</b>	611,8	7,4	16%
<b>Pic 5:</b>	627,6	15,3	22%
<b>C</b>			
<b>Pic 1:</b>	547,8	5,8	4%
<b>Pic 2:</b>	553,8	23,5	17%
<b>Pic 3:</b>	592,3	25,7	29%
<b>Pic 4:</b>	611,6	7,5	22%
<b>Pic 5:</b>	627,4	15,6	28%
<b>D</b>			
<b>Pic 1:</b>	547,7	6,5	4%
<b>Pic 2:</b>	554,3	29,0	22%
<b>Pic 3:</b>	592,0	25,1	27%
<b>Pic 4:</b>	611,6	8,2	21%
<b>Pic 5:</b>	628,1	15,1	27%

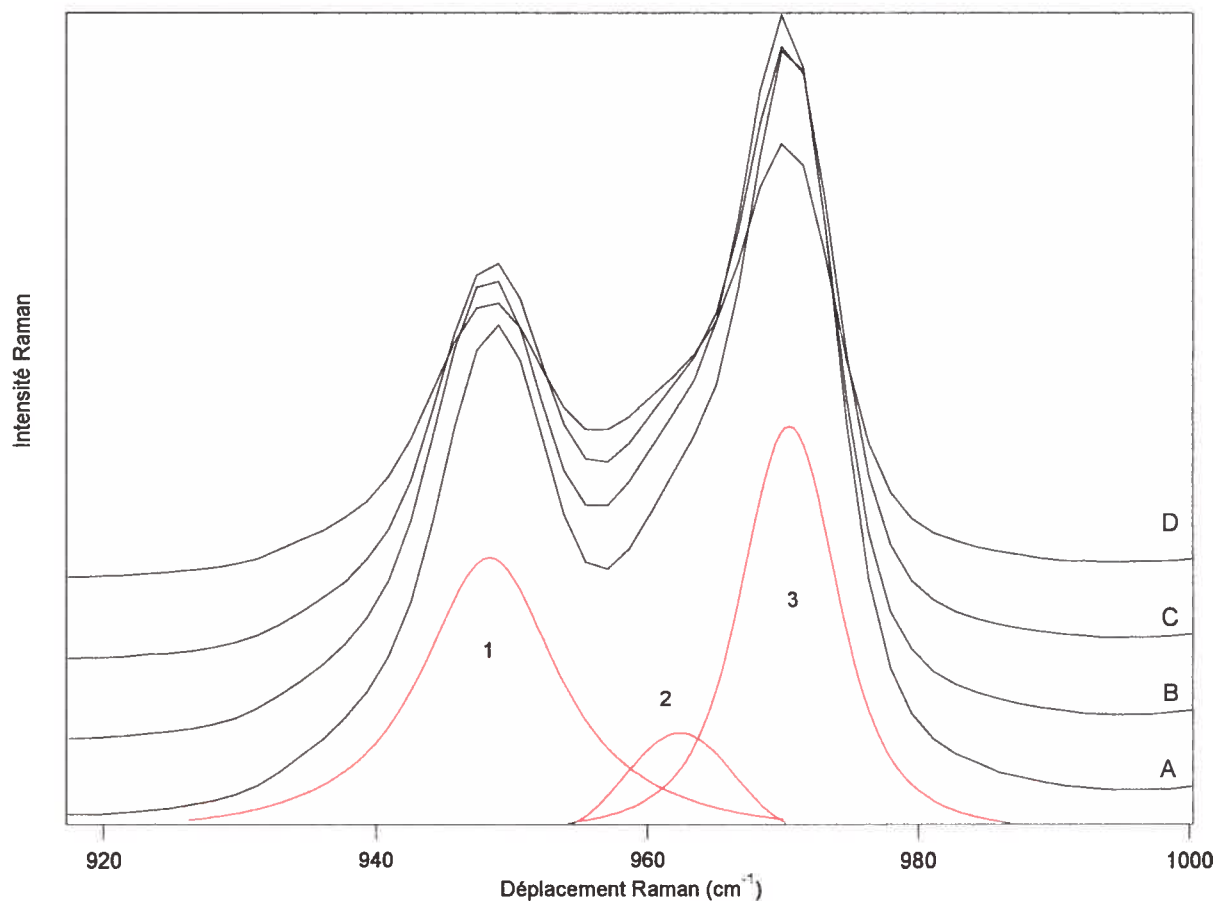
Nous avons des moyennes respectives de  $547,7 \text{ cm}^{-1}$ ,  $553,6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $592,4 \text{ cm}^{-1}$ ,  $611,7 \text{ cm}^{-1}$  et  $627,7 \text{ cm}^{-1}$  avec des écarts types respectifs de  $0,1 \text{ cm}^{-1}$ ,  $0,7 \text{ cm}^{-1}$ ,  $0,3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $0,1 \text{ cm}^{-1}$  et  $0,3 \text{ cm}^{-1}$ . L'écart de  $0,7 \text{ cm}^{-1}$  représente la plus grande variation obtenue pour des spectres mesurés à différents endroits d'un échantillon. Si nous considérons toujours que notre composé est homogène, nous pouvons confirmer que la méthode utilisée est moins efficace pour des systèmes contenant plus de deux anions de phosphate inéquivalents. Nous remarquons des similitudes entre les intensités relatives des aires pour les spectres A et D, ainsi que pour celles des spectres B et C bien que pour ces derniers la

ressemblance soit moins marquante. La valeur des largeurs de chaque pic se retrouve d'un spectre à l'autre, et la hiérarchie de ces valeurs est respectée d'un spectre à l'autre. Nous allons maintenant présenter cette même analyse pour le composé  $\beta$ -TCP en poudre, et nous comparerons les résultats obtenus.



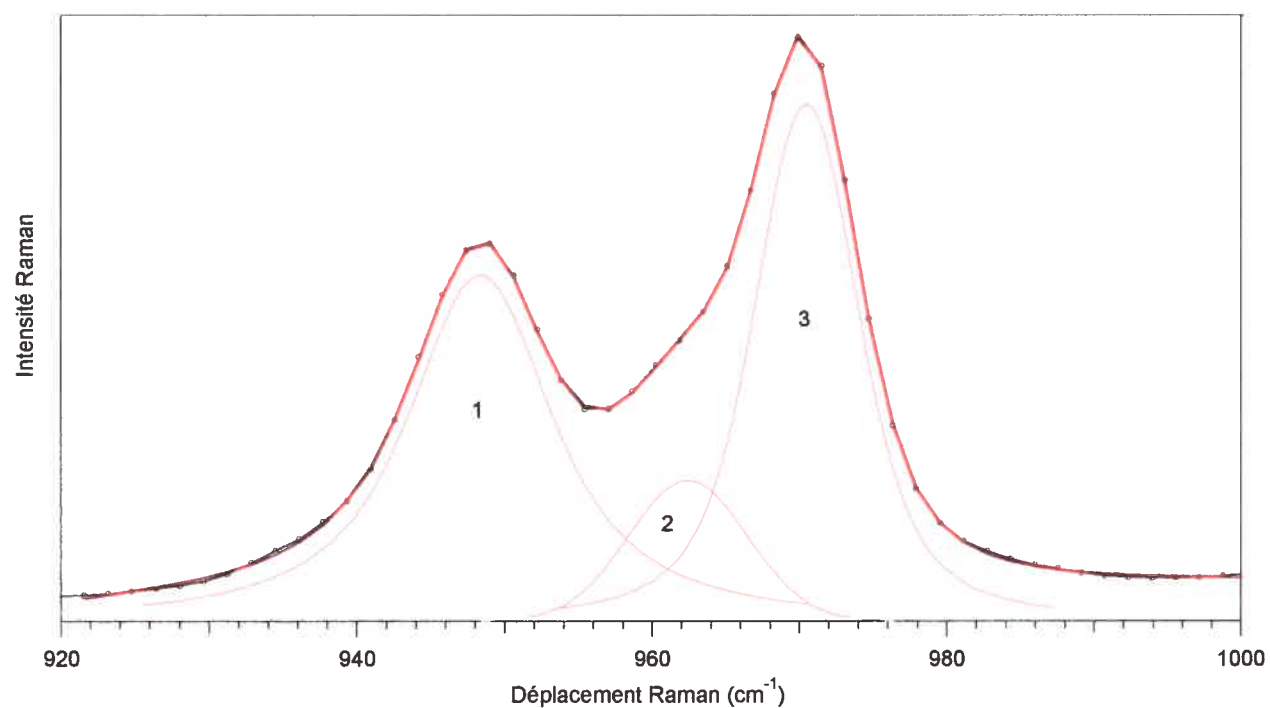
**Figure 3.22:** Spectres Raman du  $\beta$ -TCP (3) en poudre mesurés à plusieurs endroits (A à D) de l'échantillon avec  $\lambda_{\text{exc}} = 782 \text{ nm}$ .





**Figure 3.23:** Agrandissement du spectre du  $\beta$ -TCP(3) en poudre aux énergies du mode de vibration  $\nu_1$ . Apparaissent les courbes rouges (profils de Voigt) permettant de reproduire au mieux ce mode de vibration.

La région du mode de vibration  $\nu_1$  du  $\beta$ -TCP sous forme de poudre ne contient que deux maxima. Par contre, sa forme en pastille en comportait trois. À la place du troisième maximum nous avons ici un épaulement situé entre les deux pics. Lorsque nous voulons reproduire au mieux ce mode de vibration, nous sommes obligé d'utiliser trois fonctions de Voigt comme pour la forme en pastille du  $\beta$ -TCP ce qui implique que nous sommes en présence de trois types d'anions de phosphate chimiquement inéquivalents. Le fait que nous ayons un troisième maximum pour la forme en pastille et simplement un épaulement pour la forme poudre témoigne que le type d'anion 2 comme indiqué sur les figures est en moins grande proportion dans le composé poudre qu'en pastille.



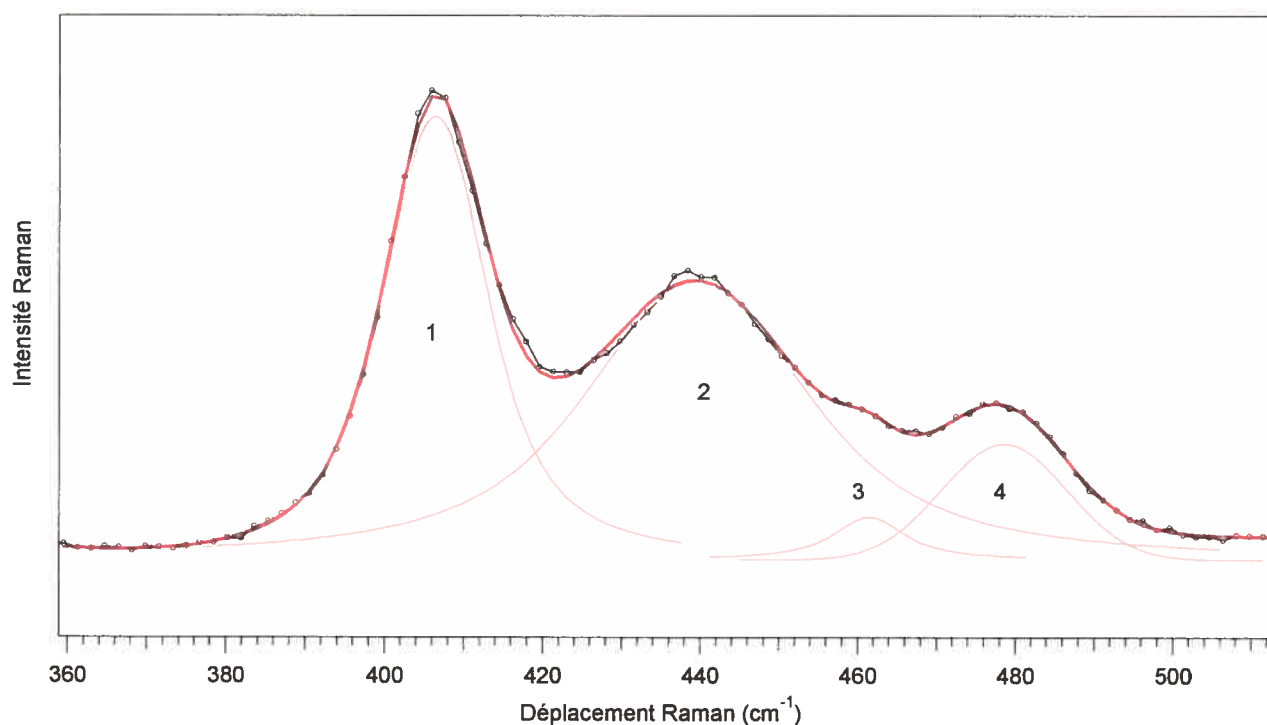
**Figure 3.24:** Agrandissement du spectre du  $\beta$ -TCP(3) en poudre aux énergies du mode de vibration  $\nu_1$ . Apparaissent les courbes rouges (profils de Voigt) permettant de reproduire au mieux ce mode de vibration.

**Tableau 3.10:** Récapitulatif des déplacements Raman en  $\text{cm}^{-1}$  pour le mode de vibration  $\nu_1$  du  $\beta$ -TCP(3) :

	Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	Largeur ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensité relative
<b>A</b>			
<b>Pic 1:</b>	947,9	9,9	30%
<b>Pic 2:</b>	964,9	0,6	49%
<b>Pic 3:</b>	970,6	7,0	21%
<b>B</b>			
<b>Pic 1:</b>	947,9	10,0	31%
<b>Pic 2:</b>	965,1	1,3	50%
<b>Pic 3:</b>	970,6	6,9	21%
<b>C</b>			
<b>Pic 1:</b>	948,1	9,9	30%
<b>Pic 2:</b>	965,2	1,6	48%
<b>Pic 3:</b>	970,8	6,9	22%
<b>D</b>			
<b>Pic 1:</b>	948,3	11,9	47%
<b>Pic 2:</b>	962,3	9,3	10%
<b>Pic 3:</b>	970,5	8,4	43%

Nous obtenons des moyennes respectives de  $948,1 \text{ cm}^{-1}$ ,  $964,4 \text{ cm}^{-1}$  et  $970,6 \text{ cm}^{-1}$  avec des écarts types de  $0,2 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1,4 \text{ cm}^{-1}$  et  $0,1 \text{ cm}^{-1}$ . De plus, les rapports des aires sont toutes concordantes, à l'exception du spectre D, avec un changement du pic le plus intense. Il en va de même pour les largeurs où l'on retrouve une certaine identité chez les trois premiers spectres, et une différence marquée pour le spectre D. Le pic numéro 2 du spectre D a une largeur étonnamment grande par rapport à celle des pics numéro 2 des autres spectres, qui elles ont des valeurs problématiques qui ne reflètent pas un changement important de la forme du signal du mode de vibration. La largeur du spectre D et du pic 2 est comparable à celle obtenue pour le composé sous forme de pastille. L'analyse de ces valeurs laisse penser que la méthode reste efficace pour ce type de composé. Nous notons tout de même que la reproductibilité des mesures est bonne pour

trois de nos spectres et que les principales différences observées le sont pour le spectre D. Nous voulons savoir si le problème provient de la reproduction de la bande ou si il vient du spectre lui-même. Nous pourrions répondre à cette question après avoir vu les résultats pour les autres modes de vibrations. Nous remarquons qu'il existe une grande différence entre les résultats du composé en pastille et ceux du composé en poudre. La principale différence réside dans la valeur du maxima énergétique ainsi que la valeur de la largeur à mi-hauteur du pic 2. Cette différence peut s'expliquer par les interactions intermoléculaires différentes sous l'une ou l'autre forme du composé.



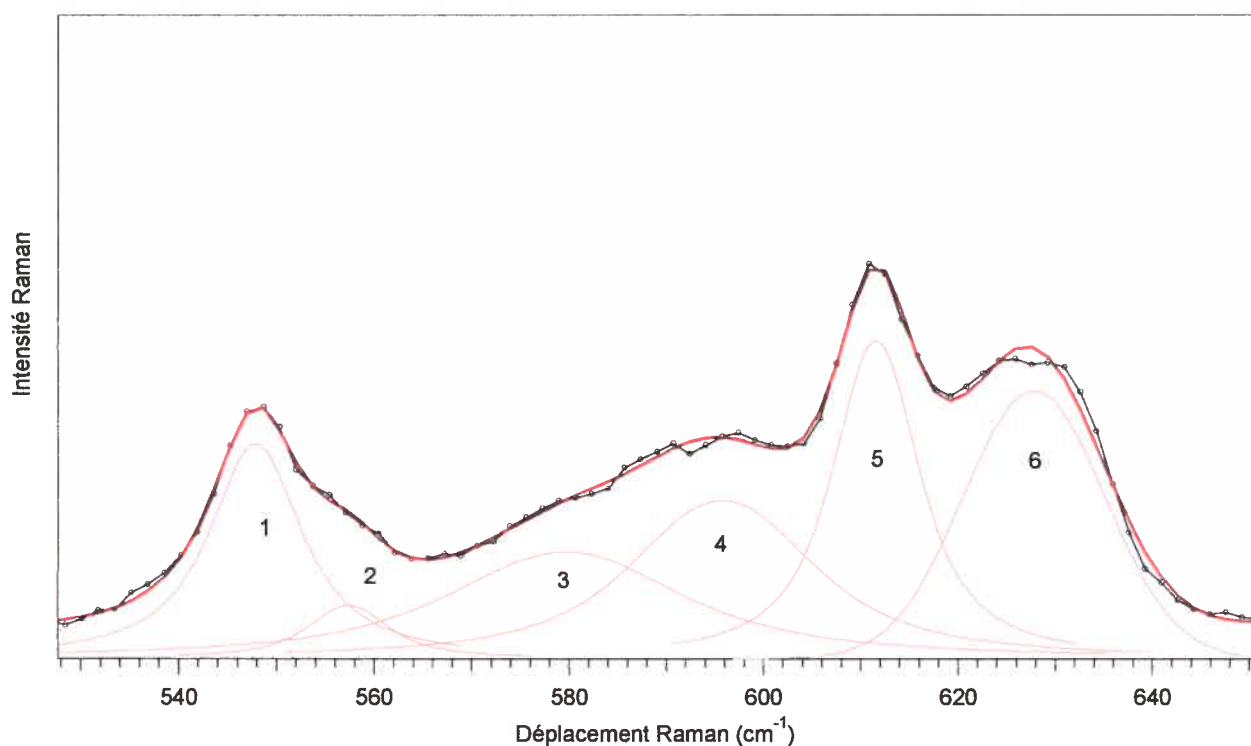
**Figure 3.25:** Agrandissement du spectre du  $\beta$ -TCP(3) en poudre aux énergies du mode de vibration  $\nu_2$ . Apparaissent les courbes rouges (profils de Voigt) permettant de reproduire au mieux ce mode de vibration.

**Tableau 3.11:** Récapitulatif des déplacements Raman en  $\text{cm}^{-1}$  pour le mode de vibration  $\nu_2$  du  $\beta$ -TCP(3).

	Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	Largeur ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensité relative
<b>A</b>			
<b>Pic 1:</b>	407,2	14,9	42%
<b>Pic 2:</b>	439,5	26,2	46%
<b>Pic 3:</b>	461,1	11,8	5%
<b>Pic 4:</b>	477,9	14,4	7%
<b>B</b>			
<b>Pic 1:</b>	406,2	14,2	39%
<b>Pic 2:</b>	439,5	29,6	51%
<b>Pic 3:</b>	462,2	8,1	3%
<b>Pic 4:</b>	477,9	14,9	7%
<b>C</b>			
<b>Pic 1:</b>	406,5	14,2	40%
<b>Pic 2:</b>	439,3	28,9	50%
<b>Pic 3:</b>	461,9	8,9	3%
<b>Pic 4:</b>	477,9	14,9	7%
<b>D</b>			
<b>Pic 1:</b>	406,5	15,5	47%
<b>Pic 2:</b>	439,4	27,0	44%
<b>Pic 3:</b>	460,3	8,8	3%
<b>Pic 4:</b>	476,9	14,4	6%

Nous obtenons des moyennes respectives de  $406,6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $439,4 \text{ cm}^{-1}$ ,  $461,4 \text{ cm}^{-1}$  et  $477,7 \text{ cm}^{-1}$  et avec des écarts types respectifs de  $0,4 \text{ cm}^{-1}$ ,  $0,1 \text{ cm}^{-1}$ ,  $0,9 \text{ cm}^{-1}$  et  $0,5 \text{ cm}^{-1}$ . Nous retrouvons une correspondance entre les intensités relatives des aires des pics pour les spectres A, B et C. Le spectre D a quant à lui une répartition des intensités des aires légèrement différente, avec notamment un maximum d'intensité pour le pic 1. Il est en revanche à noter que les largeurs de chaque pic correspondant sont similaires d'un spectre à l'autre. L'analyse de ces valeurs met de nouveau l'accent sur la différence qu'apporte le spectre D. Si nous avions eu un problème de reproduction de la bande,

cela serait arrivé aléatoirement à n'importe quel spectre A, B, C ou D, car nous utilisons les fonctions de Voigt de manière indépendante pour reproduire les différents modes de vibration. Nous pouvons alors avancer l'hypothèse que notre composé n'est pas homogène en surface. Il faudra utiliser les valeurs obtenus grâce à la reproduction du dernier mode de vibration  $\nu_4$ . Il faut également se poser la question de savoir si notre simulation des modes de vibration est bien reproductible. Autrement dit il faut savoir si la source d'erreur présente sur nos résultats est due à l'inhomogénéité à la surface de notre échantillon ou bien à la mauvaise reproductibilité de notre méthode de simulation.



**Figure 3.26:** Agrandissement du spectre du  $\beta$ -TCP (3) en poudre aux énergies du mode de vibration  $\nu_4$ . Apparaissent les courbes rouges (profils de Voigt) permettant de reproduire au mieux ce mode de vibration.

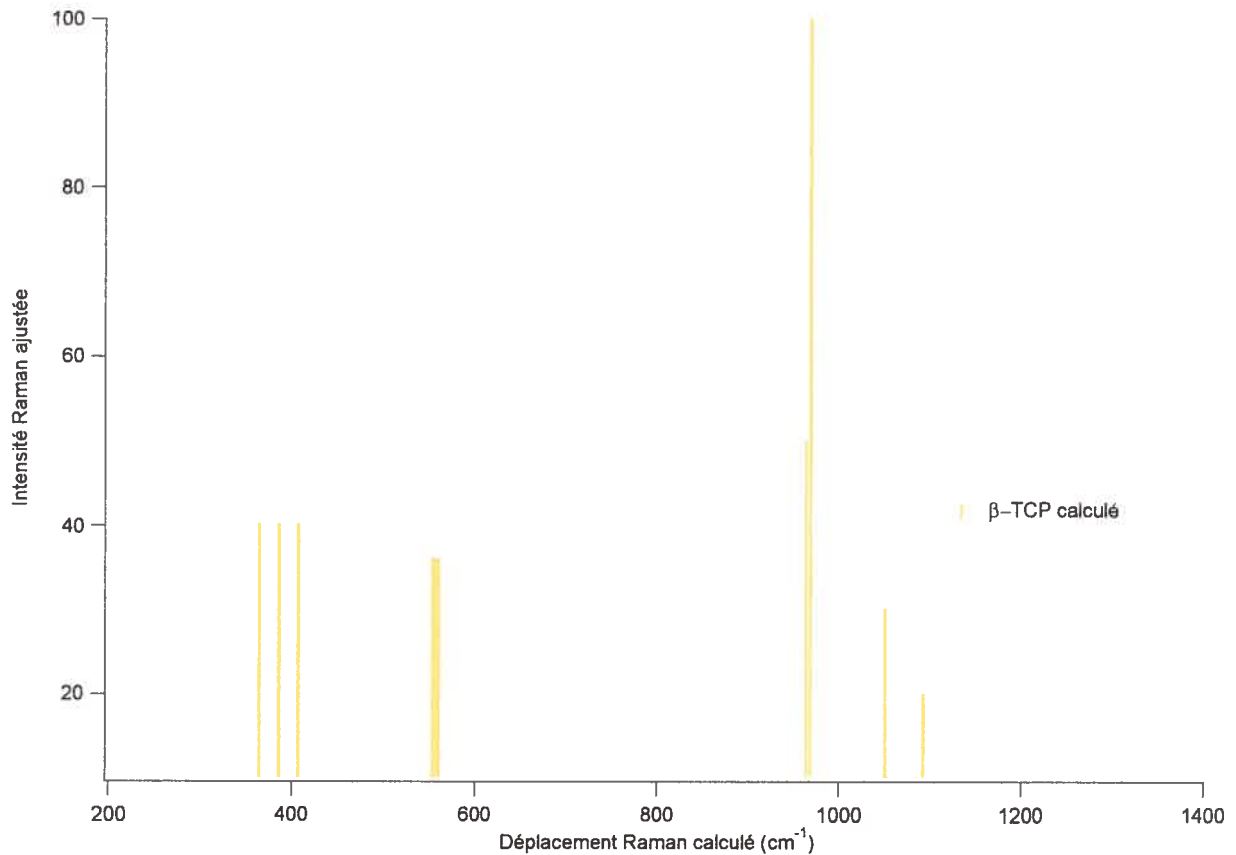
Nous avons utilisé un total de six fonctions de Voigt pour reproduire au mieux le mode de vibration  $\nu_4$  de l'anion de phosphate du  $\beta$ -TCP.

**Tableau 3.12:** Récapitulatif des déplacements Raman en  $\text{cm}^{-1}$  pour le mode de vibration  $\nu_4$  du  $\beta$ -TCP(3).

	Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	Largeur ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensité relative
<b>A</b>			
<b>Pic 1:</b>	548,2	9,6	14%
<b>Pic 2:</b>	557,2	9,2	4%
<b>Pic 3:</b>	578,3	19,4	10%
<b>Pic 4:</b>	595,9	22,3	26%
<b>Pic 5:</b>	611,9	9,8	21%
<b>Pic 6:</b>	628,1	17,2	25%
<b>B</b>			
<b>Pic 1:</b>	547,9	10,7	16%
<b>Pic 2:</b>	557,0	9,9	4%
<b>Pic 3:</b>	576,4	19,9	10%
<b>Pic 4:</b>	594,3	23,3	26%
<b>Pic 5:</b>	611,6	10,2	23%
<b>Pic 6:</b>	627,8	16,7	21%
<b>C</b>			
<b>Pic 1:</b>	548,0	10,0	15%
<b>Pic 2:</b>	557,4	9,7	4%
<b>Pic 3:</b>	576,6	15,3	6%
<b>Pic 4:</b>	595,1	26,3	32%
<b>Pic 5:</b>	611,7	9,5	21%
<b>Pic 6:</b>	627,7	17,1	22%
<b>D</b>			
<b>Pic 1:</b>	547,9	11,3	15%
<b>Pic 2:</b>	557,4	9,9	3%
<b>Pic 3:</b>	579,7	28,6	19%
<b>Pic 4:</b>	595,7	22,1	21%
<b>Pic 5:</b>	611,5	10,5	21%
<b>Pic 6:</b>	627,8	17,0	20%

Nous obtenons des moyennes respectives de  $548,0 \text{ cm}^{-1}$ ,  $557,3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $577,8 \text{ cm}^{-1}$ ,  $595,3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $611,7 \text{ cm}^{-1}$  et  $627,9 \text{ cm}^{-1}$  avec des écarts types respectifs de  $0,1 \text{ cm}^{-1}$ ,  $0,2 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1,6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $0,7 \text{ cm}^{-1}$ ,  $0,2 \text{ cm}^{-1}$  et  $0,2 \text{ cm}^{-1}$ . À noter également que le rapport des intensités de chaque pic est constant d'un spectre à l'autre. Les largeurs de chacun des pics sont également assez similaires d'un spectre à l'autre, exception faite du pic numéro 3 du spectre D. Pour ce mode de vibration, nous avons trouvé qu'il y a une bonne concordance

entre les spectres mesurés à différents endroits de l'échantillon à l'exception du spectre D. Cela confirme le fait que ce spectre mesuré est bien légèrement différent des trois autres mesurés.

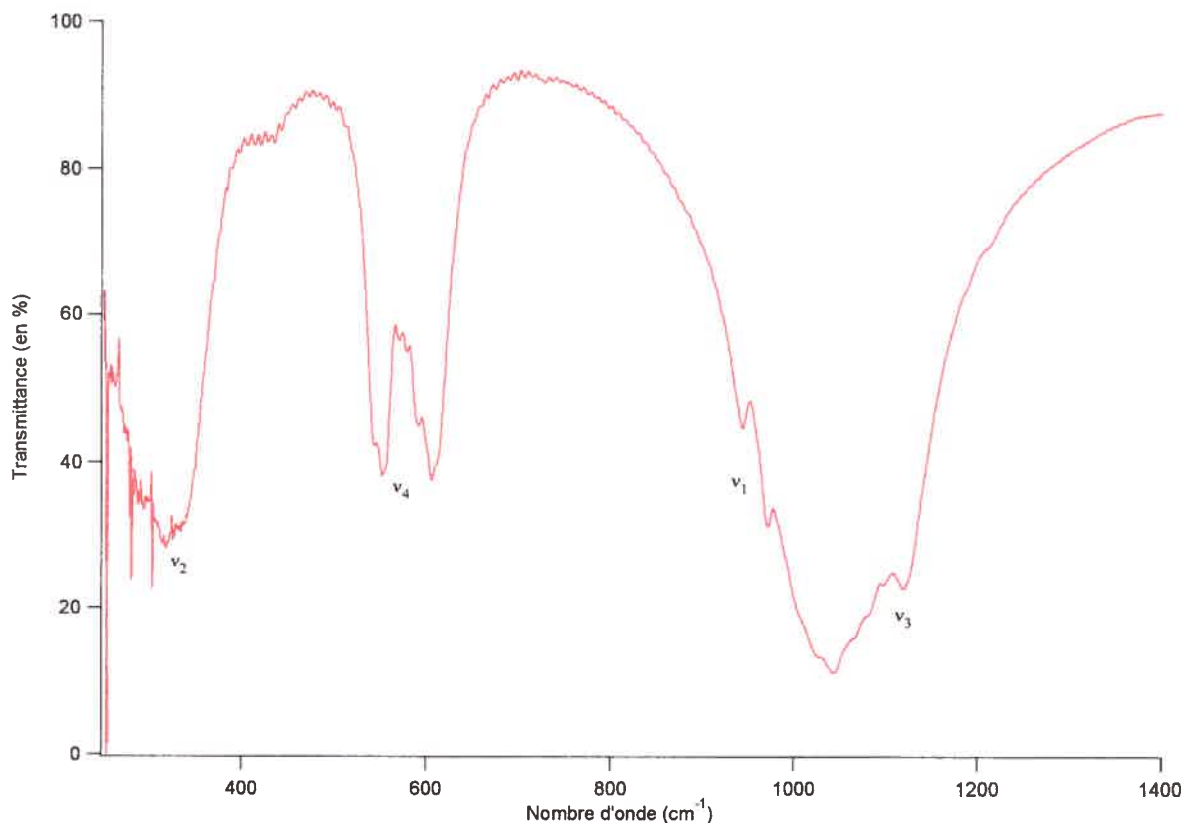


**Figure 3.27:** Spectre Raman calculé du  $\beta$ -TCP

Pour le  $\beta$ -TCP, nous avons également effectué des calculs semi-empiriques nous permettant d'avoir accès aux énergies des différents modes de vibration des différents anions de phosphate. Dans chaque maille de ce composé, nous avons trois anions chimiquement inéquivalents. Nous remarquons que pour le mode de vibration totalement symétrique  $\nu_1$ , nous retrouvons à peu près le même schéma que dans le spectre expérimental. En effet, nous avons, à des énergies légèrement inférieures à  $1000 \text{ cm}^{-1}$ , deux bandes. Celle qui est à plus faible énergie va avoir la plus faible intensité, comme ce que nous avons mesuré. Néanmoins, il existe un épaulement, visible lors de l'analyse du mode de vibration  $\nu_1$  du spectre expérimental, et se situant entre ces deux pics. Le calcul



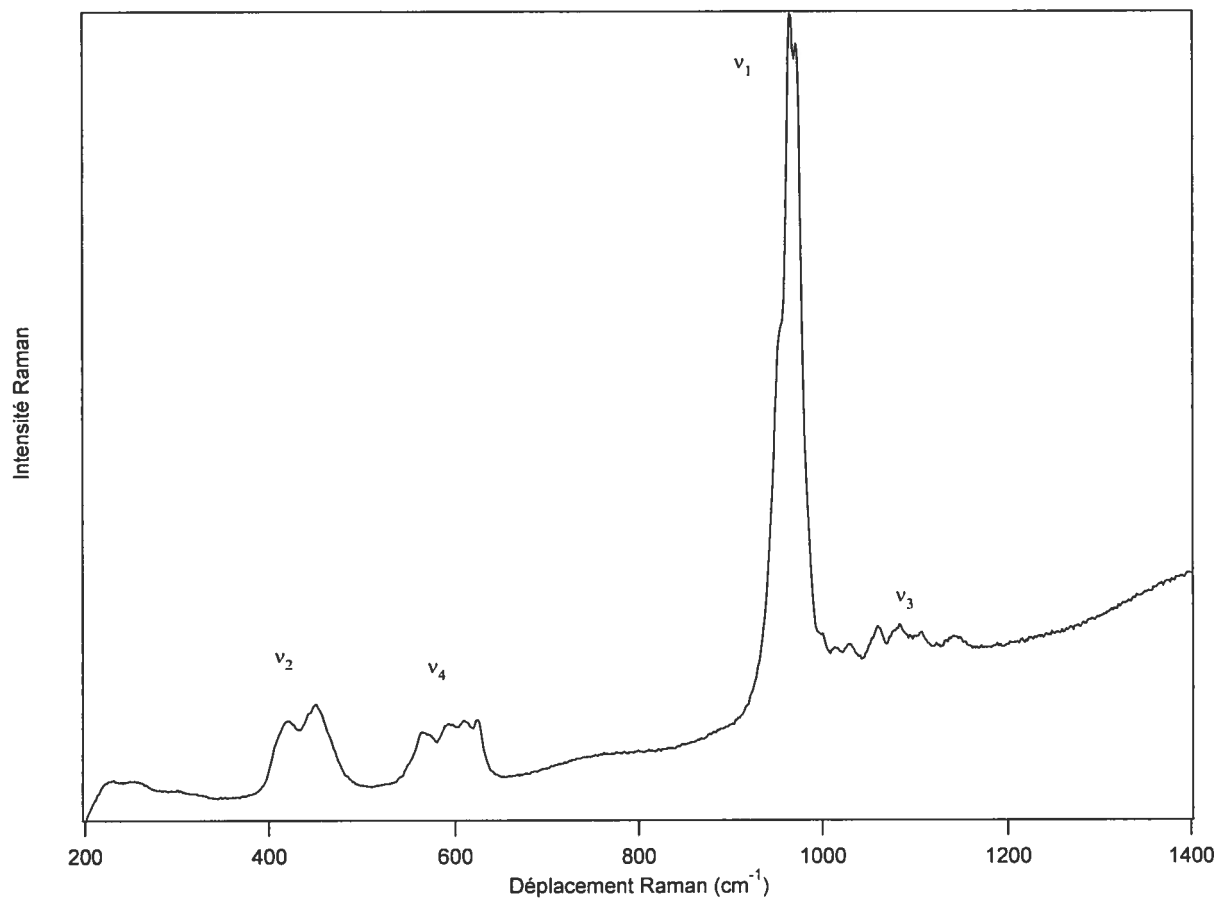
ne nous permet pas de reproduire cet épaulement. L'écartement dans le spectre expérimental entre les deux bandes principales est d'environ  $23\text{ cm}^{-1}$  alors qu'il n'est que d'environ  $5\text{ cm}^{-1}$  pour celle du spectre calculé. Encore une fois, ce type de calcul peut nous donner une idée générale de l'effet des anions de phosphate inéquivalents.



**Figure 3.28 :** Spectre infrarouge du  $\beta$ -TCP

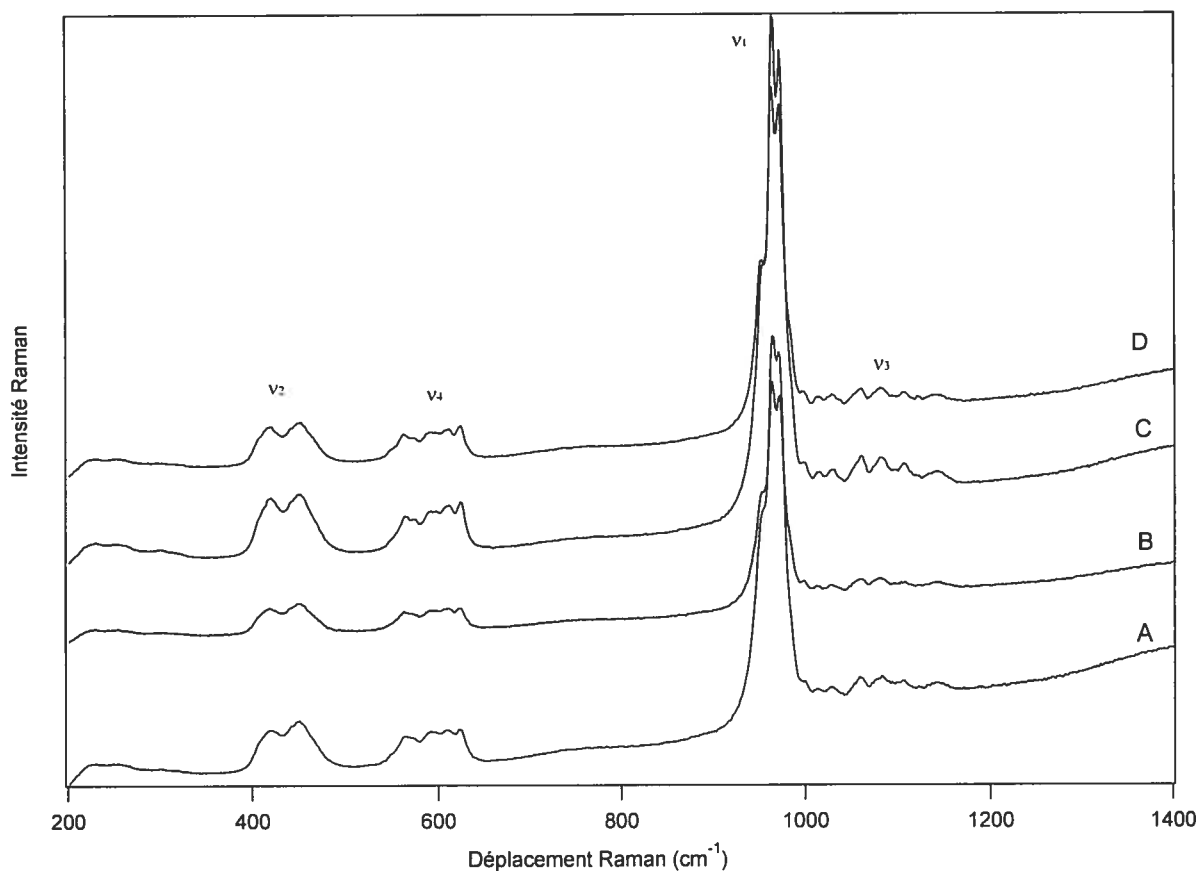
Pour ce composé, nous avons également mesuré un spectre infrarouge. Nous pouvons encore une fois distinguer les quatre modes de vibration de l'anion de phosphate. Pour le mode de vibration  $v_1$ , nous notons la présence d'un signal comportant deux maxima correspondant à ceux du signal pour ce même mode de vibration en spectroscopie Raman. Il est impossible de voir de manière précise l'épaulement existant en spectroscopie Raman par le manque de définition des spectres infrarouges.

### 3.4 Spectroscopie Raman et infrarouge de l' $\alpha$ -TCP



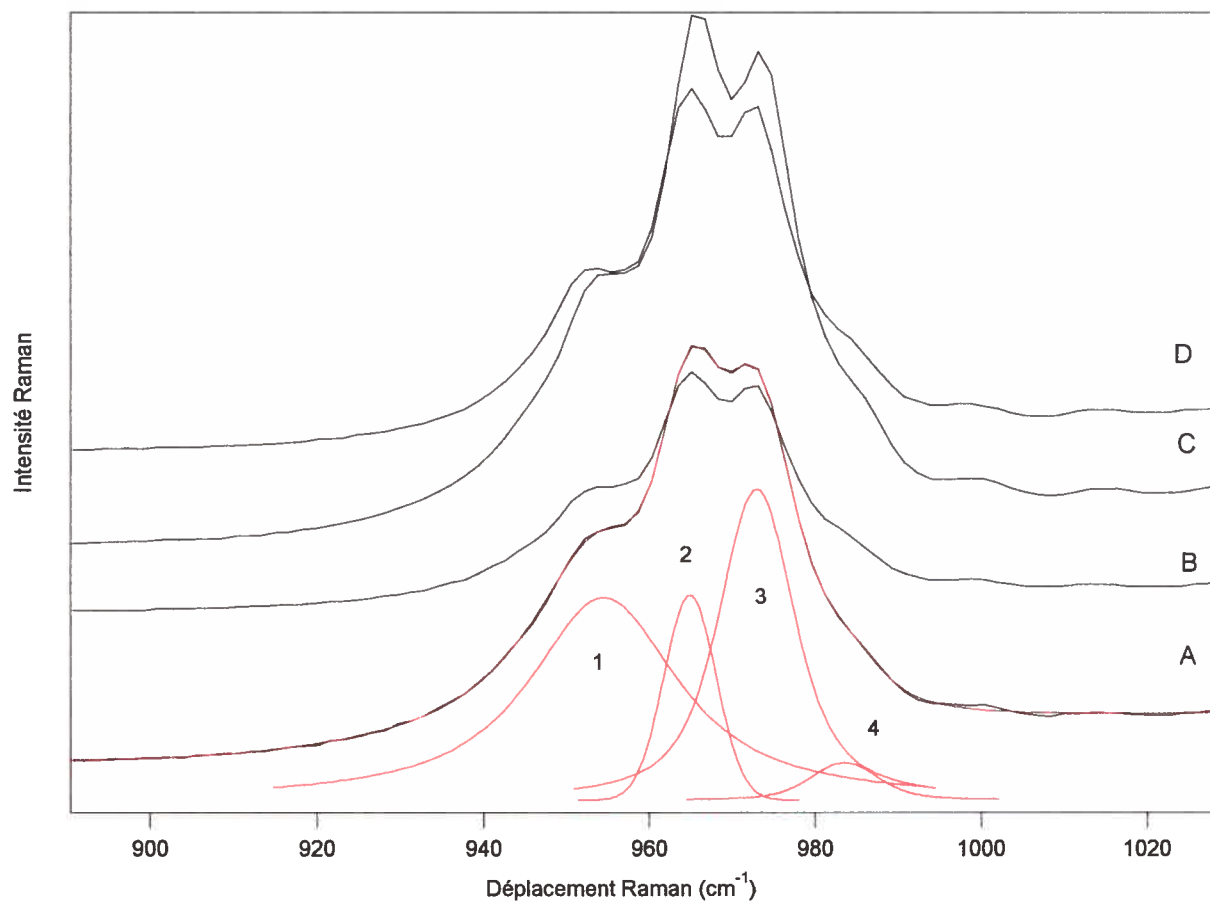
**Figure 3.29:** Spectres Raman de l'  $\alpha$ -TCP en poudre obtenu avec  $\lambda_{\text{exc}} = 782 \text{ nm}$

Nous disposons pour ce composé d'un échantillon sous forme de poudre.

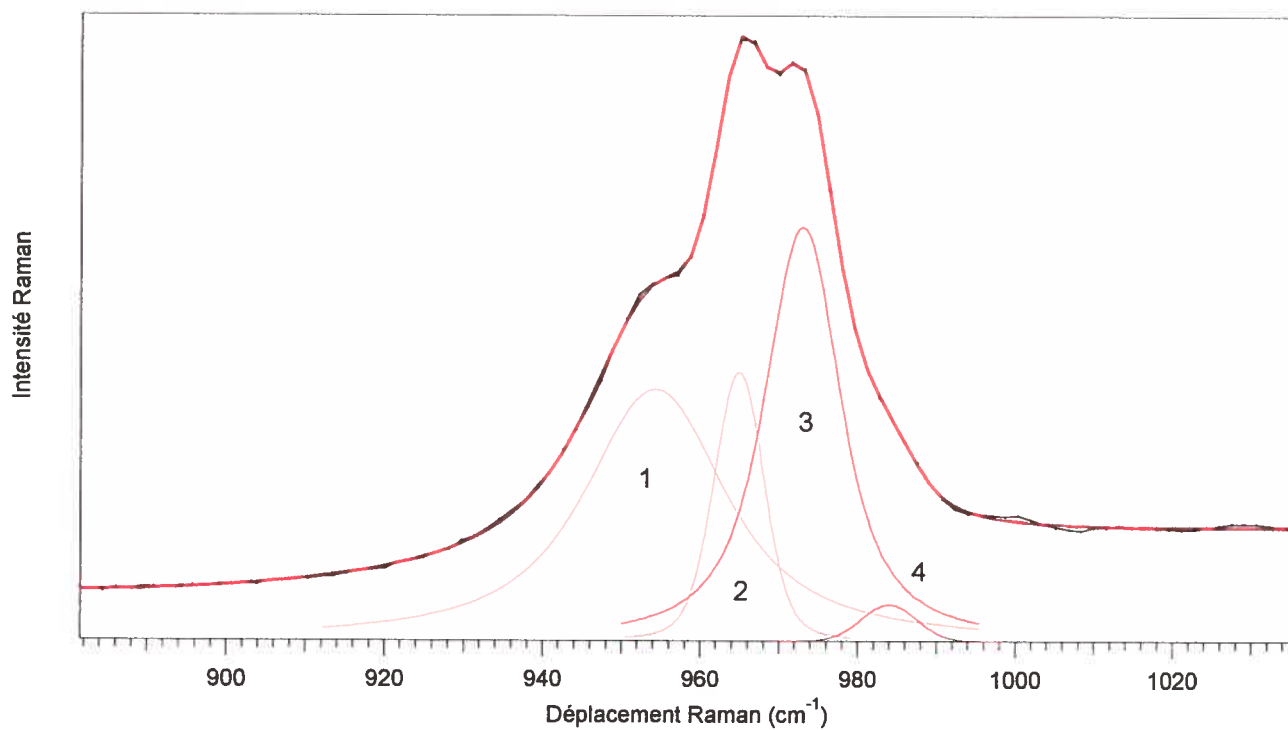


**Figure 3.30:** Spectres Raman de l'  $\alpha$ -TCP en poudre mesurés à plusieurs endroits (A à D) de l'échantillon avec  $\lambda_{\text{exc}} = 782 \text{ nm}$

À première vue, lorsque l'on regarde le spectre de l'  $\alpha$ -TCP, nous voyons trois maxima pour le mode de vibration  $v_1$ . Ce n'est qu'après avoir utilisé les fonctions de Voigt pour reproduire au mieux ce mode de vibration que nous dénombrons un total de quatre fonctions. Parmi elles, nous observons trois bandes principales et un épaulement vers  $985 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figure 3.31:** Agrandissement du spectre de l'  $\alpha$ -TCP en poudre aux énergies du mode de vibration  $\nu_1$ . Apparaissent les courbes rouges (profils de Voigt) permettant de reproduire au mieux ce mode de vibration.



**Figure 3.32 :** Agrandissement du spectre de l' $\alpha$ -TCP aux énergies du mode de vibration  $\nu_1$

Comme pour les autres composés présentés, nous pouvons affirmer la présence de quatre types d'anions de phosphates inéquivalents. Le fait d'avoir autant d'anions inéquivalents complique l'utilisation de la méthode de reproduction et mène à une augmentation de l'imprécision des valeurs obtenus.

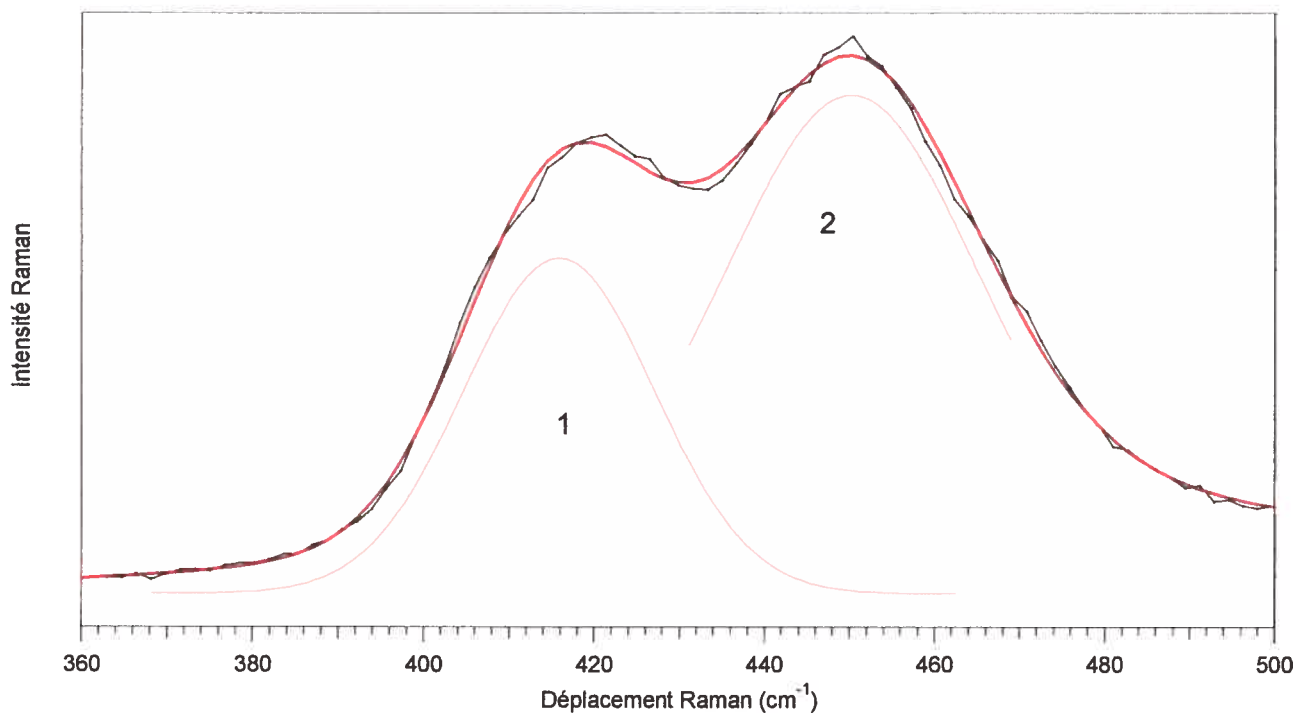
**Tableau 3.13:** Récapitulatif des déplacements Raman en  $\text{cm}^{-1}$  pour le mode de vibration  $\nu_1$  de l' $\alpha$ -TCP.

	Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	Largeur ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensité relative
<b>A</b>			
<b>Pic 1:</b>	952,9	17,6	34%
<b>Pic 2:</b>	964,9	9,2	30%
<b>Pic 3:</b>	973,2	10,2	33%
<b>Pic 4:</b>	983,3	9,8	3%
<b>B</b>			
<b>Pic 1:</b>	953,1	15,5	23%
<b>Pic 2:</b>	964,4	6,5	17%
<b>Pic 3:</b>	972,5	14,2	59%
<b>Pic 4:</b>	985,6	5,3	1%
<b>C</b>			
<b>Pic 1:</b>	955,4	20	31%
<b>Pic 2:</b>	965,2	5,7	10%
<b>Pic 3:</b>	973,2	0,2	56%
<b>Pic 4:</b>	985,8	9,1	3%
<b>D</b>			
<b>Pic 1:</b>	952,4	14,6	19%
<b>Pic 2:</b>	964,2	6,5	19%
<b>Pic 3:</b>	972,4	0,2	61%
<b>Pic 4:</b>	985,3	4,7	1%

Nous obtenons des moyennes respectives de  $953,5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $964,7 \text{ cm}^{-1}$ ,  $972,8 \text{ cm}^{-1}$  et  $985,0 \text{ cm}^{-1}$  avec des écarts types respectifs de  $1,3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $0,5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $0,4 \text{ cm}^{-1}$  et  $1,2 \text{ cm}^{-1}$ . Les rapports des intensités relatives varient quant à eux de manière plus significative, et l'on remarque que le pic 1 a une répartition en intensité différente de celle des trois autres pics. Enfin, on remarque que pour la distribution des largeurs des pics, il se dégage deux types de résultats. Le spectre A est similaire au spectre B alors que le spectre C est semblable au spectre D. Nous voyons que notre méthode consistant à simuler des bandes de vibration perd de la reproductibilité lorsque le système se complexifie, et cela de manière systématique.

Nous avons ensuite reproduit le mode de vibration  $\nu_2$  de l'anion  $\text{PO}_4^{3-}$ . Nous retrouvons cette reproduction sur la figure 3.33. Celui-ci ne comporte que deux maxima malgré les

quatre maxima observés pour le mode de vibration  $\nu_1$ . Ce mode non dégénéré contient quatre maxima. Nous aurions pu nous attendre à obtenir jusqu'à huit maxima pour  $\nu_2$  qui est doublement dégénéré. Ces huit composantes se recouvrent et on ne peut pas déterminer tous leurs maxima.



**Figure 3.33:** Agrandissement du spectre de l' $\alpha$ -TCP aux énergies du mode de vibration  $\nu_2$ . Apparaissent les courbes (profils de Voigt) permettant de reproduire au mieux ce mode de vibration.

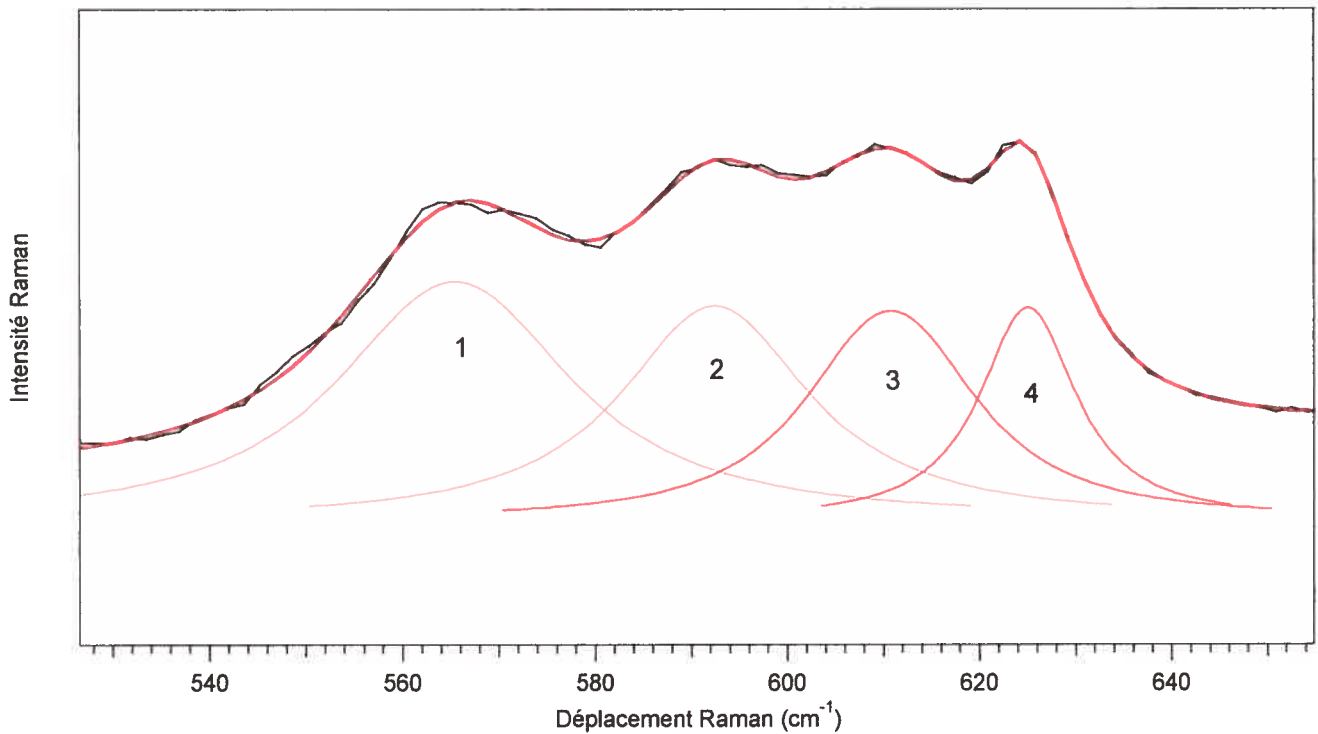
**Tableau 3.14:** Récapitulatif des déplacements Raman en  $\text{cm}^{-1}$  pour le mode de vibration  $\nu_2$  de l' $\alpha$ -TCP.

	Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	Largeur ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensité relative
<b>A</b>			
<b>Pic 1:</b>	415,8	26,7	25%
<b>Pic 2:</b>	450,2	38,9	75%
<b>B</b>			
<b>Pic 1:</b>	415,7	25,1	21%
<b>Pic 2:</b>	450,4	39,7	79%
<b>C</b>			
<b>Pic 1:</b>	416,6	25,1	24%
<b>Pic 2:</b>	450,8	39,2	76%
<b>D</b>			
<b>Pic 1:</b>	415,6	25,3	25%
<b>Pic 2:</b>	450,9	38,4	75%

Nous obtenons des moyennes de  $415,6 \text{ cm}^{-1}$  pour les maxima du premier pic et de  $450,6 \text{ cm}^{-1}$  pour ceux du second pic avec des écarts types de  $0,5 \text{ cm}^{-1}$  et  $0,3 \text{ cm}^{-1}$ . Nous avons de plus une bonne reproductibilité du rapport des aires relatives à chaque pic pour chacun des spectres. De même que les largeurs des deux pics se retrouvent dans les mêmes proportions dans chacun des spectres A, B, C et D. Nous remarquons que les valeurs obtenues pour les différents spectres concordent bien. Cela entraîne le fait qu'il y a une bonne reproductibilité lors de la mesure des spectres à différents endroits de l'échantillon. De plus, nous pouvons affirmer que notre échantillon est homogène en surface. Nous pouvons donc affirmer que, lorsque nous réalisons la simulation de systèmes simples, comme c'est le cas ici, et avec un faible nombre de bandes à simuler, la variation du mode de vibration reflètent la variabilité de la composition en surface de notre échantillon.



Nous effectuons enfin la reproduction de la bande du mode de vibration  $\nu_4$  de l'anion de l' $\alpha$ -TCP. Nous déterminons quatre maxima pour reproduire au mieux ce signal. Là encore, nous aurions pu nous attendre à obtenir jusqu'à douze bandes différentes car le mode de vibration  $\nu_4$  est triplement dégénéré.



**Figure 3.34:** Agrandissement du spectre de l' $\alpha$ -TCP aux énergies du mode de vibration  $\nu_4$ . Apparaissent les courbes rouges (profils de Voigt) permettant de reproduire au mieux ce mode de vibration.

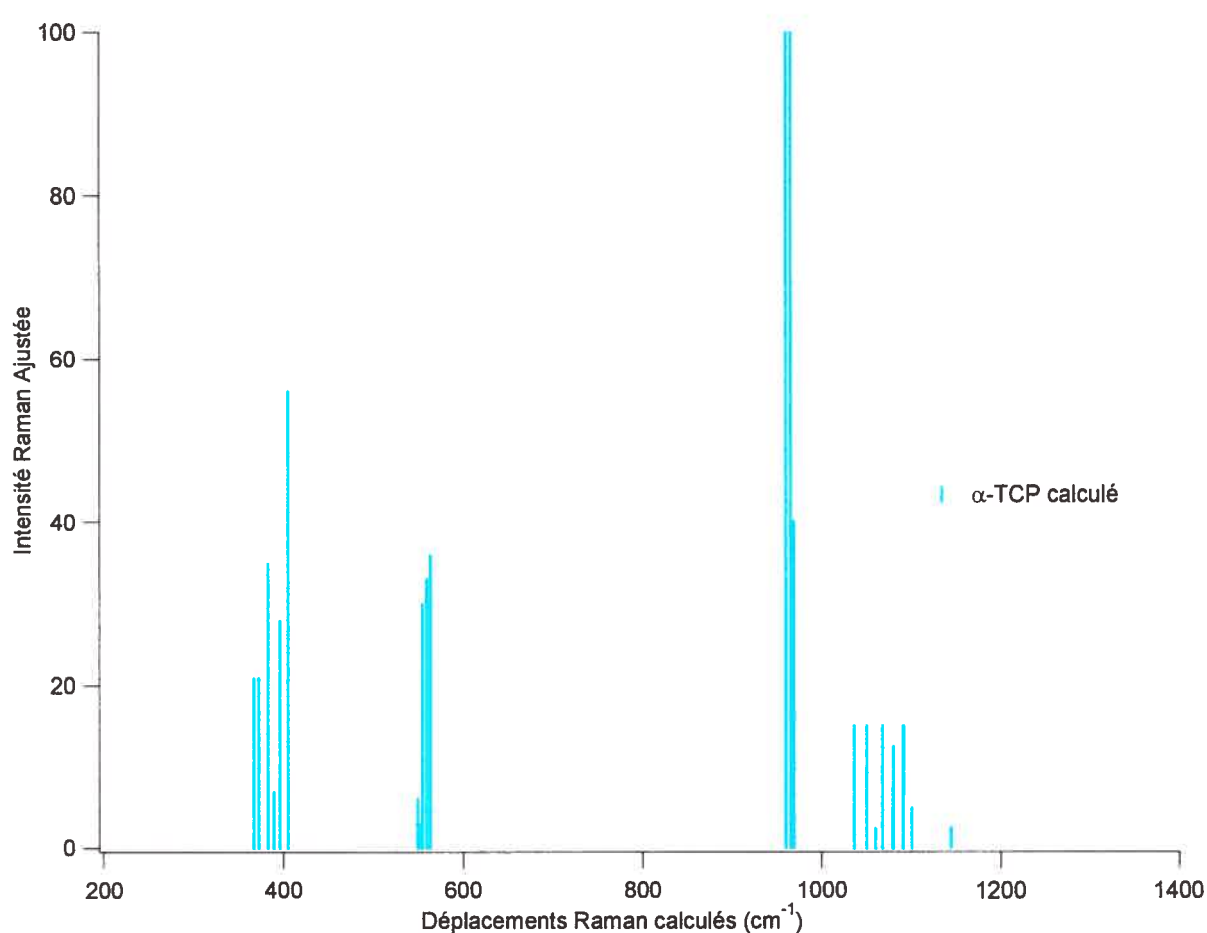
**Tableau 3.15:** Récapitulatif des déplacements Raman en  $\text{cm}^{-1}$  pour le mode de vibration  $\nu_4$  de l' $\alpha$ -TCP.

	Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	Largeur ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensité relative
<b>A</b>			
<b>Pic 1:</b>	565	31,4	43%
<b>Pic 2:</b>	592,6	21,3	20%
<b>Pic 3:</b>	610,6	20,0	22%
<b>Pic 4:</b>	625	12,6	15%
<b>B</b>			
<b>Pic 1:</b>	565,6	26,9	39%
<b>Pic 2:</b>	594,3	23,5	28%
<b>Pic 3:</b>	610,8	14,0	11%
<b>Pic 4:</b>	624,5	12,3	22%
<b>C</b>			
<b>Pic 1:</b>	566,0	28,0	39%
<b>Pic 2:</b>	593,9	13,3	25%
<b>Pic 3:</b>	611,5	15,3	16%
<b>Pic 4:</b>	625,4	11,2	20%
<b>D</b>			
<b>Pic 1:</b>	564,1	29,0	38%
<b>Pic 2:</b>	593,1	25,9	30%
<b>Pic 3:</b>	610,8	16,4	17%
<b>Pic 4:</b>	624,7	10,8	15%

Pour reproduire le mode de vibration  $\nu_4$ , triplement dégénéré, nous avons utilisé quatre pics différents. Nous calculons des moyennes de  $565,2 \text{ cm}^{-1}$ ,  $593,5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $610,9 \text{ cm}^{-1}$  et  $624,9 \text{ cm}^{-1}$  respectivement avec des écarts types correspondant de  $0,8 \text{ cm}^{-1}$ ,  $0,8 \text{ cm}^{-1}$ ,  $0,4 \text{ cm}^{-1}$  et  $0,4 \text{ cm}^{-1}$ . Il est également à noter que les proportions relatives des aires restent à peu près les mêmes avec néanmoins une légère exception pour le spectre A. Les largeurs des pics varient d'un spectre à l'autre, mais la hiérarchie est toujours respectée, sauf pour le spectre C, dans lequel une légère variation intervient entre les pics 2 et 3.

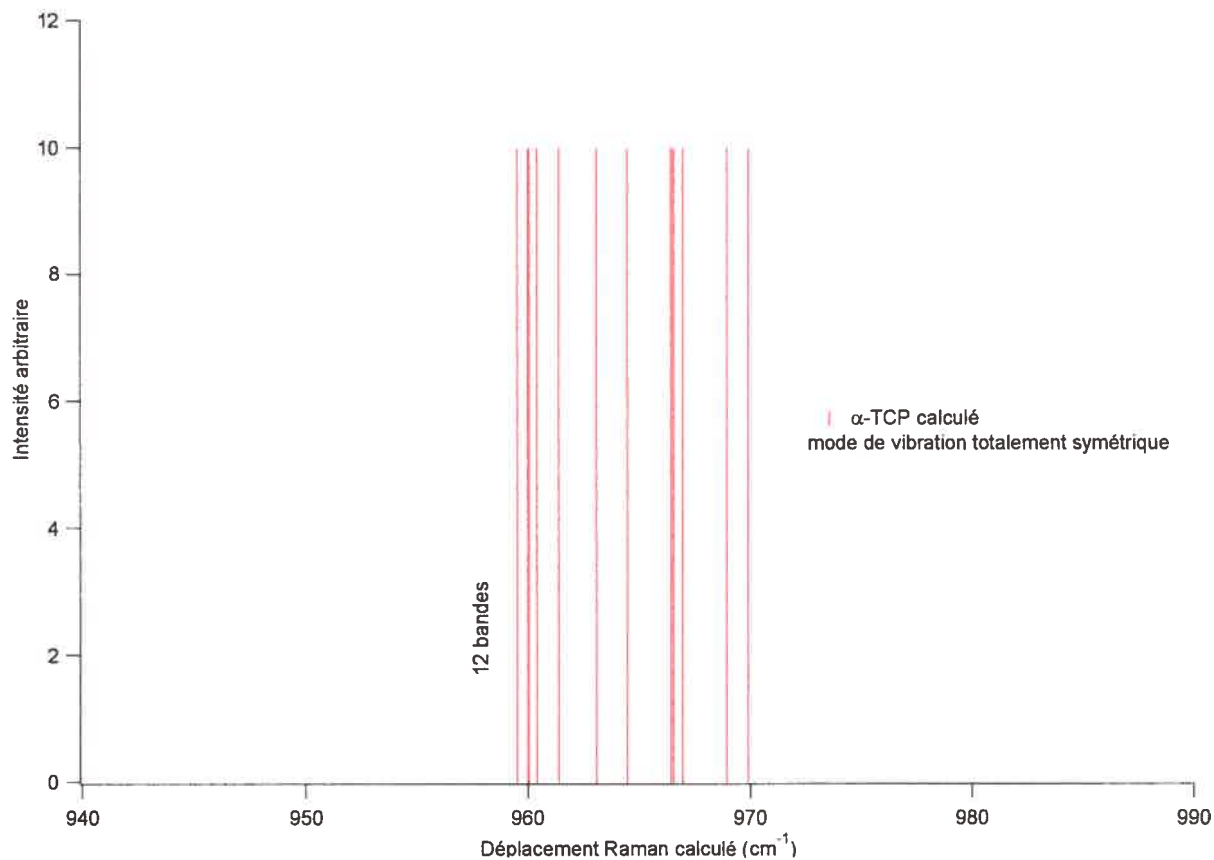
Nous avons donc vu que notre méthode peut être utilisée même pour des composés contenant beaucoup d'anions inéquivalents. Cette méthode est très puissante pour l'analyse de modes de vibration pour des solides ne contenant que quelques anions

différents et pour tous les modes de vibration totalement symétriques. Lorsqu'il y a plusieurs types d'anions différents, cela a des répercussions sur l'allure des modes de vibrations dégénérés et le signal correspondant que l'on observe est parfois très complexe.



**Figure 3.35 :** Spectre Raman calculé de l'α-TCP

Nous avons effectué un calcul semi-empirique pour le composé d'α-TCP. Ce composé a 12 types d'anions de phosphate différents dans une maille. Nous allons donc avoir accès à douze énergies différentes pour le mode de vibration  $\nu_1$ . Pour mieux se rendre compte de la répartition des énergies obtenues pour ce composé et pour le mode de vibration  $\nu_1$ , nous présentons à la figure 3.36 un spectre calculé centré à ces énergies.

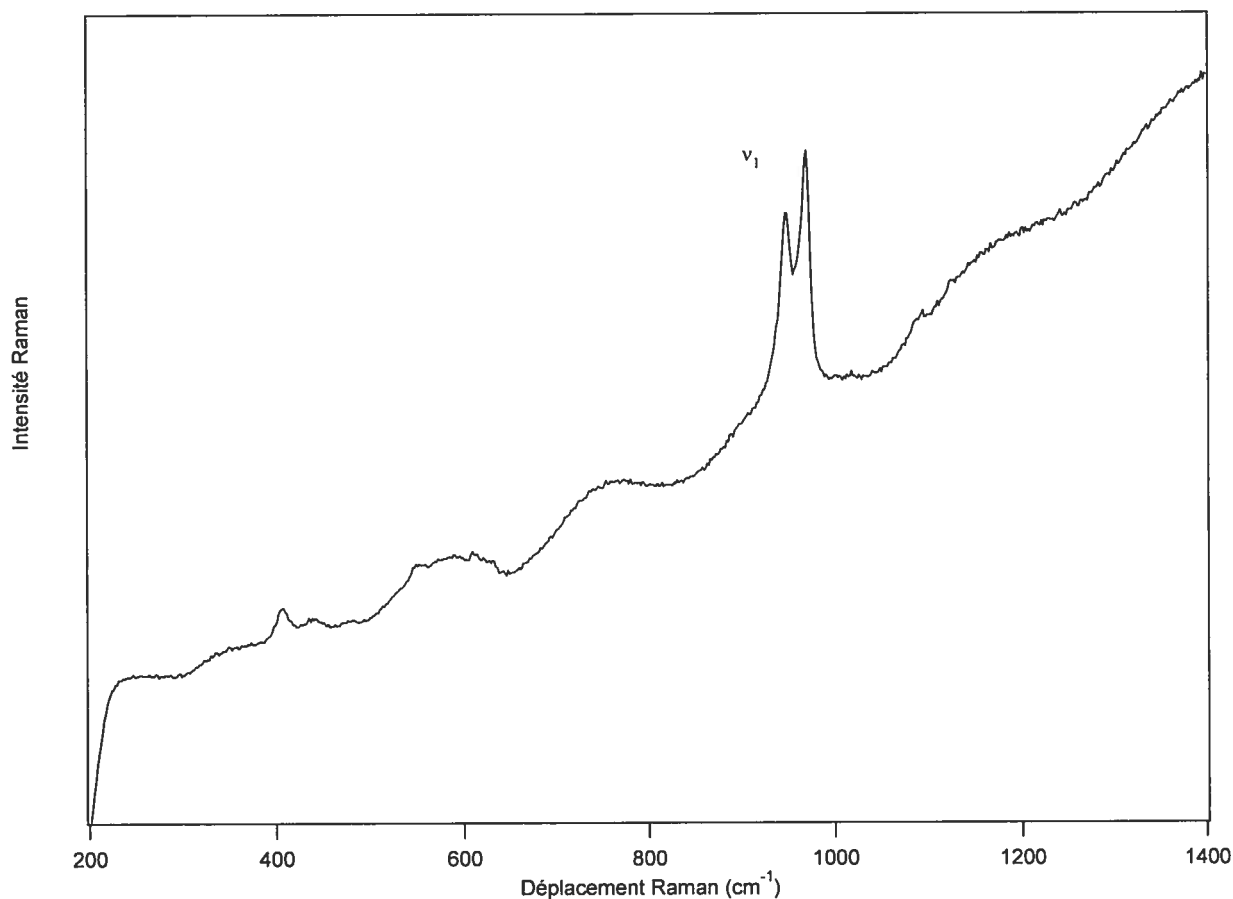


**Figure 3.36 :** Spectre calculé de l' $\alpha$ -TCP centré sur le mode de vibration  $\nu_1$

Nous voyons sur la figure 3.36 qu'il y a deux plages énergétiques où les modes de vibrations sont entassés. La première est aux alentours de  $960 \text{ cm}^{-1}$  et la seconde est à environ  $968 \text{ cm}^{-1}$ . Les énergies ne correspondent pas exactement à celles obtenues à partir du spectre expérimental, et de plus, nous n'y retrouvons pas la même répartition. Nous pouvons penser que les calculs que nous faisons reproduisent bien la réalité pour des systèmes simples, mais que ceux-ci ne sont pas adéquats pour des systèmes dont le nombre d'anions de phosphate inéquivalents est trop élevé.

### 3.5 Spectroscopie Raman d'autres phosphates de calcium et d'os naturels

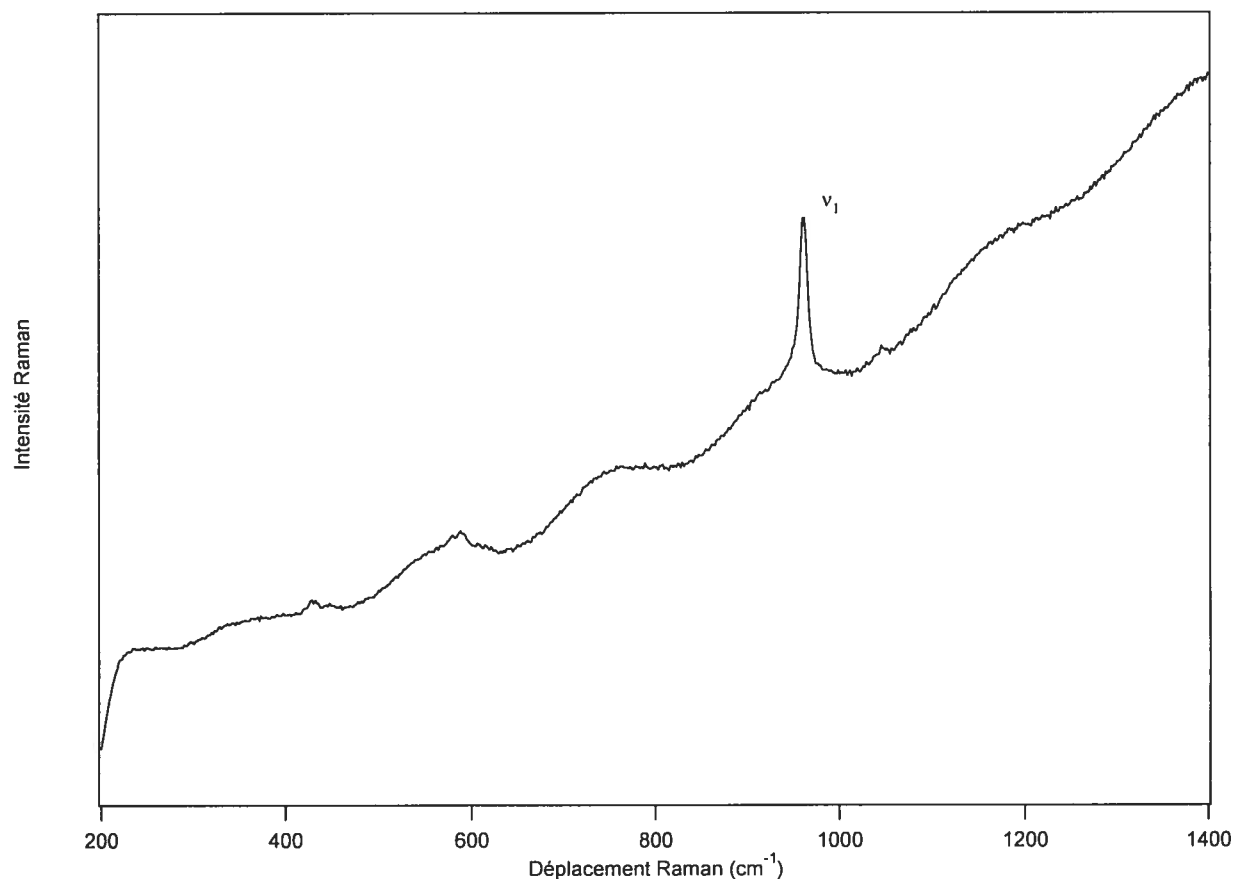
Nous mesurons les spectres Raman d'échantillon d'os naturels. Nous avons regroupé dans une même catégorie tous ces composés car ils ont des spectres vibrationnels sur lesquels il est uniquement possible de voir le mode de vibration totalement symétrique  $\nu_1$  de l'anion  $\text{PO}_4^{3-}$ .



**Figure 3.37:** Spectre Raman du  $\beta$ -TCP en poudre (30) obtenu avec  $\lambda_{\text{exc}} = 782 \text{ nm}$

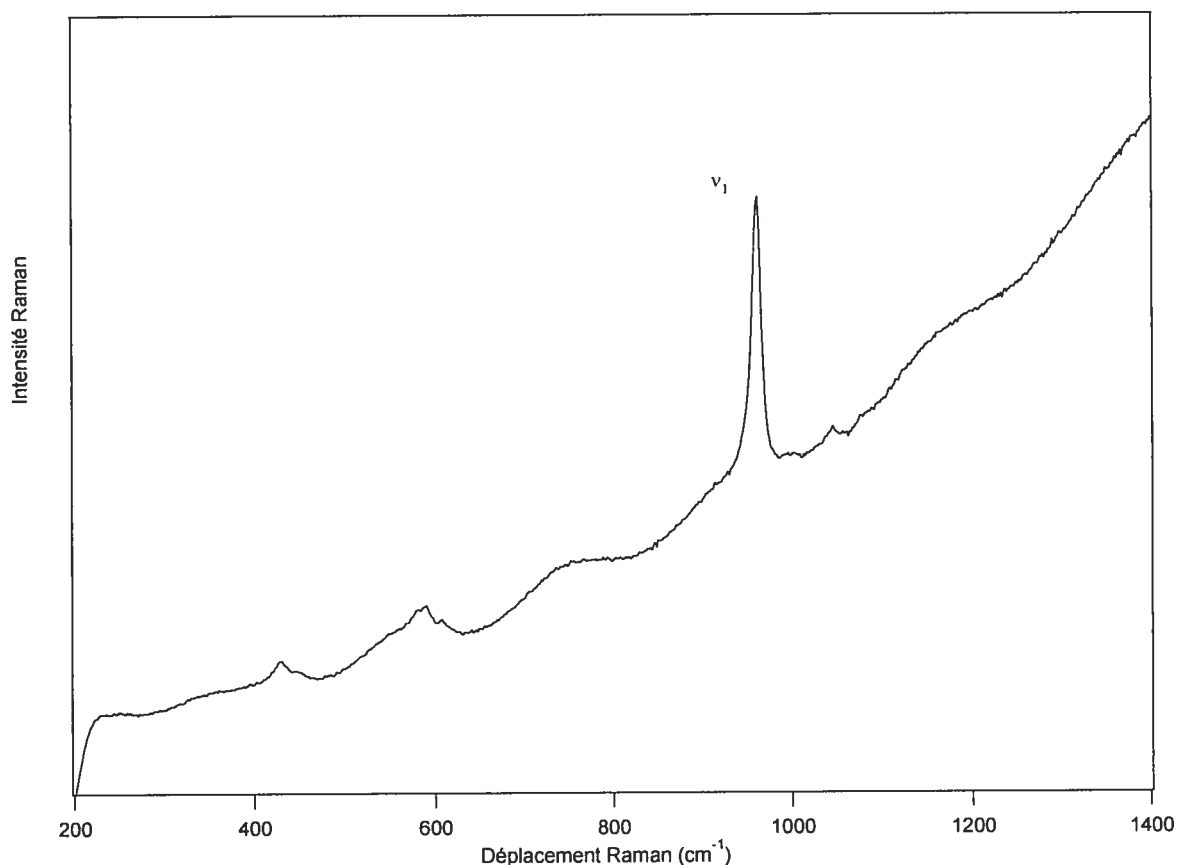
Le premier composé dont nous présentons le spectre Raman est le  $\beta$ -TCP qui a subi un traitement thermique particulier par rapport au composé dont nous avons présenté le spectre en première partie. Nous remarquons que le signal du mode de vibration  $\nu_1$  pour ce composé est très semblable à celui obtenu pour le  $\beta$ -TCP en poudre présenté plus haut.

Nous dénombrons également deux maxima, un à  $949,0$  et un à  $969,9\text{ cm}^{-1}$  ainsi qu'un léger épaulement situé entre les deux pics à  $961,9\text{ cm}^{-1}$ .



**Figure 3.38:** Spectre Raman du  $\text{Ca}_3\text{PO}_4$  en pastille obtenu avec  $\lambda_{\text{exc}} = 782\text{ nm}$

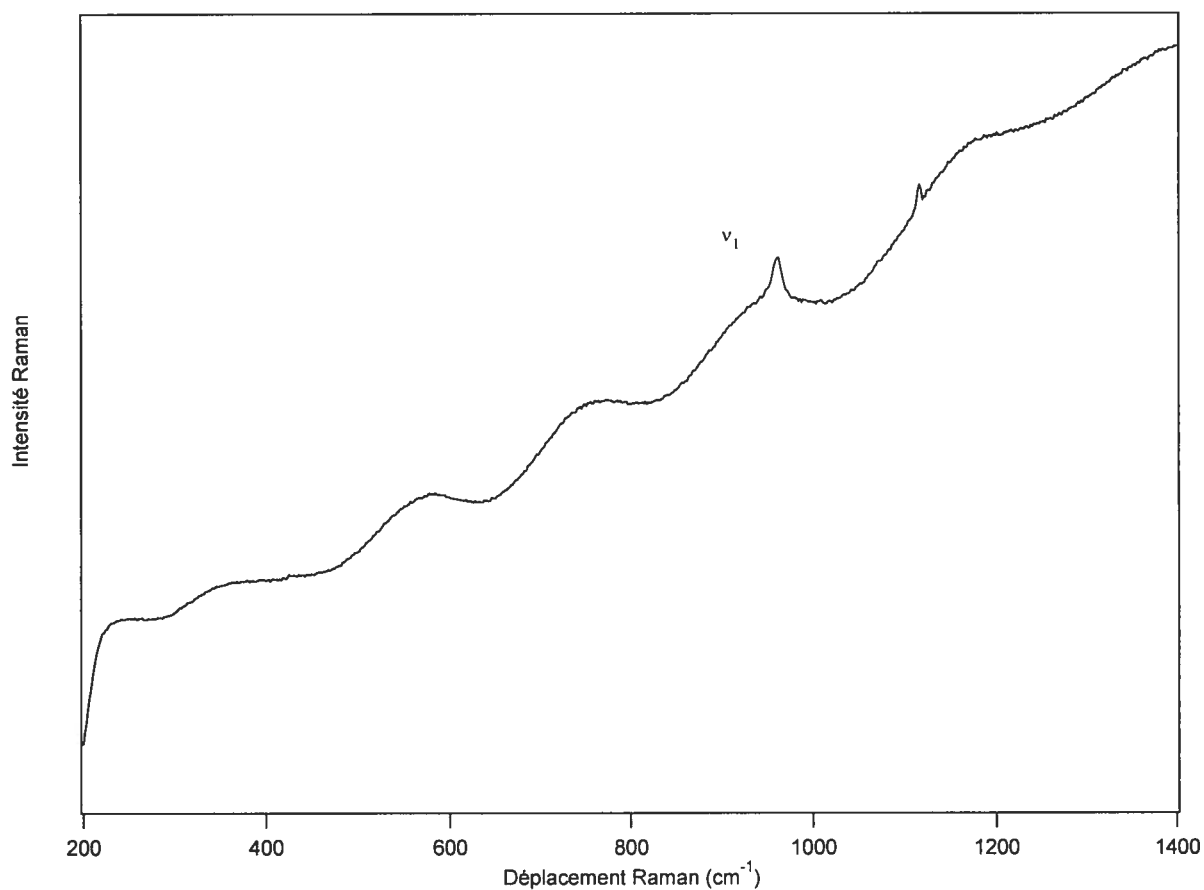
Le deuxième composé dont nous présentons le spectre Raman est le  $\text{Ca}_3\text{PO}_4$  de même stoechiométrie que l' $\alpha$ -TCP et que le  $\beta$ -TCP. Nous remarquons que le signal du mode de vibration  $\nu_1$  de ce composé est très différent de ceux obtenus pour ces deux polymorphes. Nous ne voyons en effet qu'un maximum à  $960,5\text{ cm}^{-1}$  pour ce mode alors que nous avons respectivement trois et quatre maxima pour les formes  $\beta$ -TCP et  $\alpha$ -TCP.



**Figure 3.39:** Spectre Raman de l'hydroxyapatite carbonaté (CHA) en pastille obtenu avec  $\lambda_{exc} = 782 \text{ nm}$ .

Le troisième composé dont nous présentons le spectre est un composé de formule  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})(\text{CO}_3)$ . En fait nous obtenons ce composé en utilisant de l'hydroxyapatite et en substituant un groupement  $\text{OH}^-$  par un groupement  $\text{CO}_3^{2-}$ . Le spectre ne présente qu'un maximum pour le mode de vibration  $\nu_1$  de l'anion à  $962,1 \text{ cm}^{-1}$ .

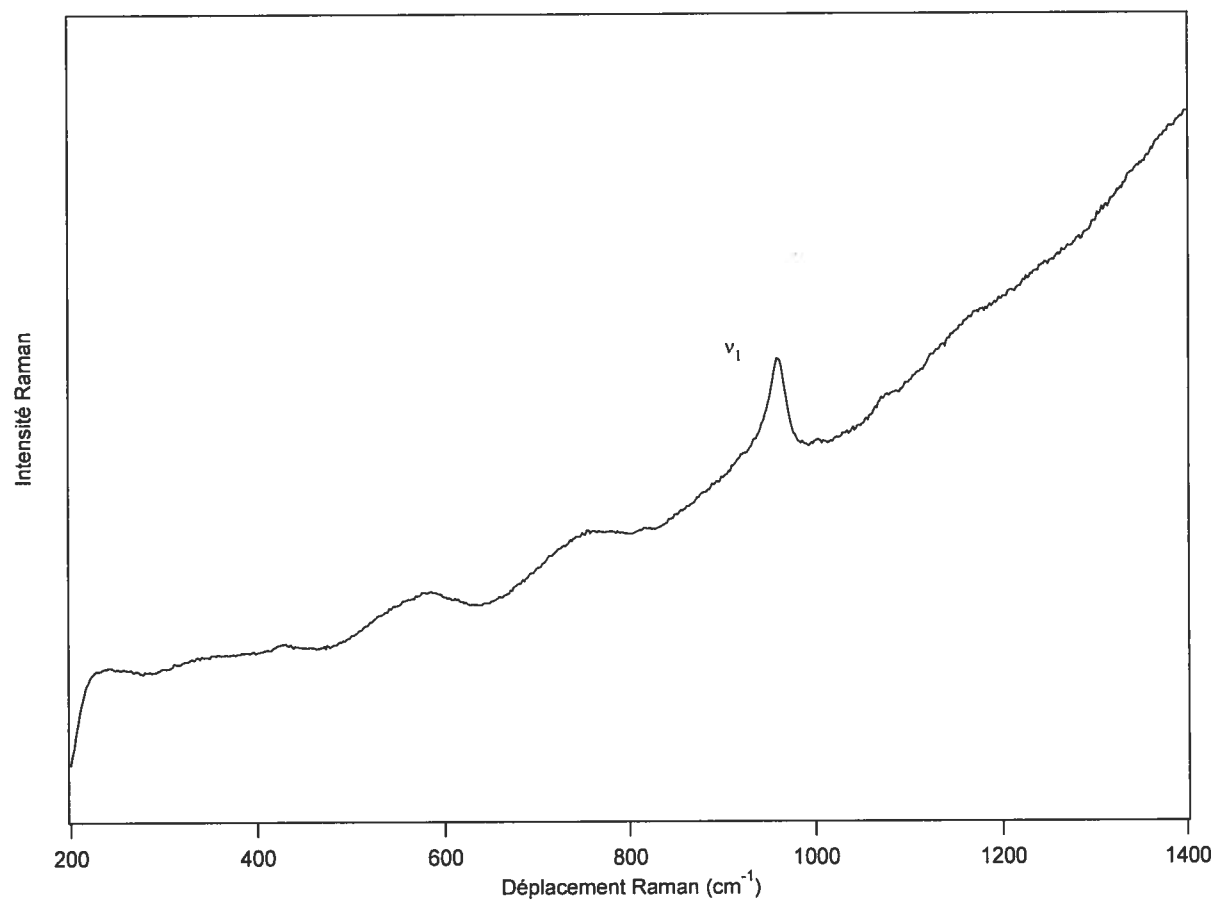
Enfin les trois derniers spectres que nous présentons sont des spectres d'os naturel provenant de différents animaux. Malgré quelques changements, les trois spectres se ressemblent énormément. Un seul maximum est observé pour la région du mode de vibration  $\nu_1$ .



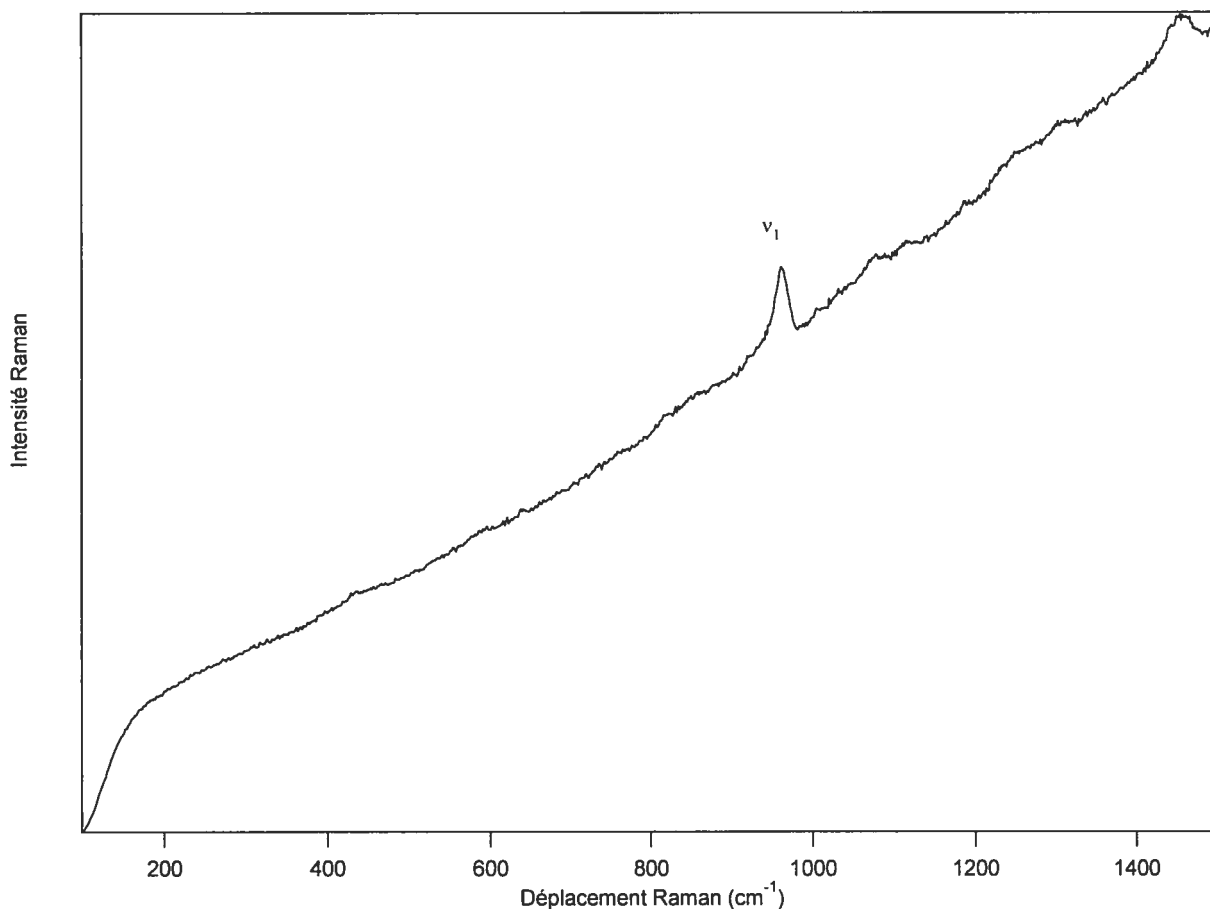
**Figure 3.40:** Spectre Raman d'un os naturel en pastille obtenu avec  $\lambda_{\text{exc}} = 782 \text{ nm}$

Le maximum pour le mode de vibration totalement symétrique  $\nu_1$  est situé à 961,3 sur la figure 3.40, à 960,5  $\text{cm}^{-1}$  sur la figure 3.41 et à 961,1  $\text{cm}^{-1}$  sur la figure 3.42.





**Figure 3.41:** Spectre Raman d'un os naturel en pastille obtenu avec  $\lambda_{\text{exc}} = 782 \text{ nm}$



**Figure 3.42:** Spectre Raman d'un os naturel en pastille obtenu avec  $\lambda_{\text{exc}} = 782 \text{ nm}$

### 3.6 Bilan

Nous avons réalisé l'étude la plus précise et la plus étendue sur la spectroscopie micro-Raman des composés d'hydroxyapatite (OHAp), d' $\alpha$ -TCP et de  $\beta$ -TCP. Nous avons systématiquement déterminé le nombre de maxima pour chacun des modes de vibration  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ , et  $\nu_4$  à l'aide de fonctions de Voigt. Nous avons également établi l'inventaire des déplacements Raman, des largeurs à mi-hauteur et des intensités relatives pour chacun des ces pics. Nous avons pu comparer la variation de ces pics.

Des calculs semi-empiriques ont été réalisés à l'aide des structures cristallographiques des composés OHAp,  $\alpha$ -TCP et  $\beta$ -TCP. Nous avons montré que ces calculs nous amènent à des patrons comportant de très nettes similitudes avec les spectres expérimentaux pour

nos trois composés. Ce modèle est plus approprié lorsque nous l'appliquons à des systèmes simples, comportant un petit nombre d'anions  $\text{PO}_4^{3-}$  inéquivalents dans la maille de notre composé.

## **Chapitre 4 : Effet de la pression et de la température sur le signal du mode de vibration totalement symétrique de l'hydroxyapatite et des phases $\alpha$ et $\beta$ du phosphate de calcium**

---

### ***4.1 Introduction***

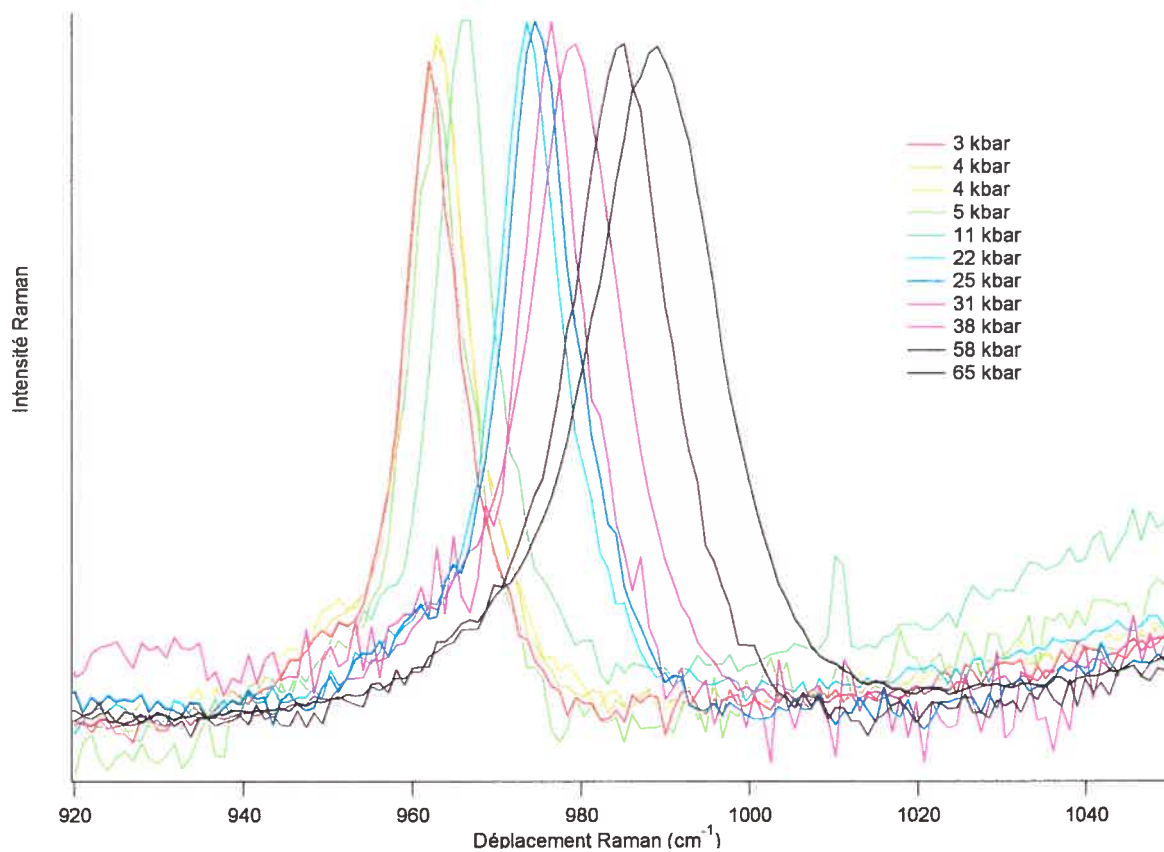
Le but de ce chapitre est de montrer la variation du signal du mode de vibration  $\nu_1$  en fonction de la pression (P) et de la température (T). Plusieurs études ont déjà été réalisées sur différents composés ayant des structures semblables à celle des apatites et des phosphates de calcium. Une étude datant de 1996 rapporte les variations du mode de vibration  $\nu_1$  en fonction de la pression<sup>58</sup> (de pression ambiante à 30 kbar) pour les composés hydroxyapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  et fluoroapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ . Quelques années plus tard, en 2002, une étude de l'effet de la pression sur les modes de vibration du  $\text{Li}_3(\text{PO}_4)$  a été rapportée<sup>59</sup>. Les résultats décrits dans cet article ont été obtenus à de très hautes pressions (jusqu'à 100 kbar), alors que l'étude sur l'hydroxyapatite présentait une variation de pression entre la pression ambiante et une trentaine de kilobars. Enfin, une étude datant de 2005 donne des résultats montrant la variation du mode de vibration  $\nu_1$  de l'anion tétraédrique  $\text{PO}_4^{3-}$  d'os naturels d'animaux<sup>60</sup>, mais également de composés ayant des structures et des propriétés identiques à celles des os naturels. Lors de cette étude, les plus hautes pressions atteintes approchent les 50 kbar. La plupart de ces études ont pour principal but d'examiner le comportement d'un os naturel à l'échelle moléculaire en cas de choc, comparable à une application de pression élevée.

Dans notre étude, nous avons examiné la variation du signal du mode de vibration  $\nu_1$  de l'anion  $\text{PO}_4^{3-}$  pour trois composés: l'hydroxyapatite (OHAp) ainsi que les formes  $\alpha$  et  $\beta$ -TCP. Cette étude ayant déjà été réalisée pour l'hydroxyapatite, nous utiliserons les résultats de la littérature pour effectuer une comparaison. Nous présentons également la variation de  $\nu_1$  pour les phases  $\alpha$ -TCP et  $\beta$ -TCP. Nous montrons également la variation de cette transition vibrationnelle en fonction de la température pour les trois composés.

## ***4.2 Spectroscopie micro-Raman des formes $\alpha$ -TCP et $\beta$ -TCP et de l'hydroxyapatite en fonction de la pression externe***

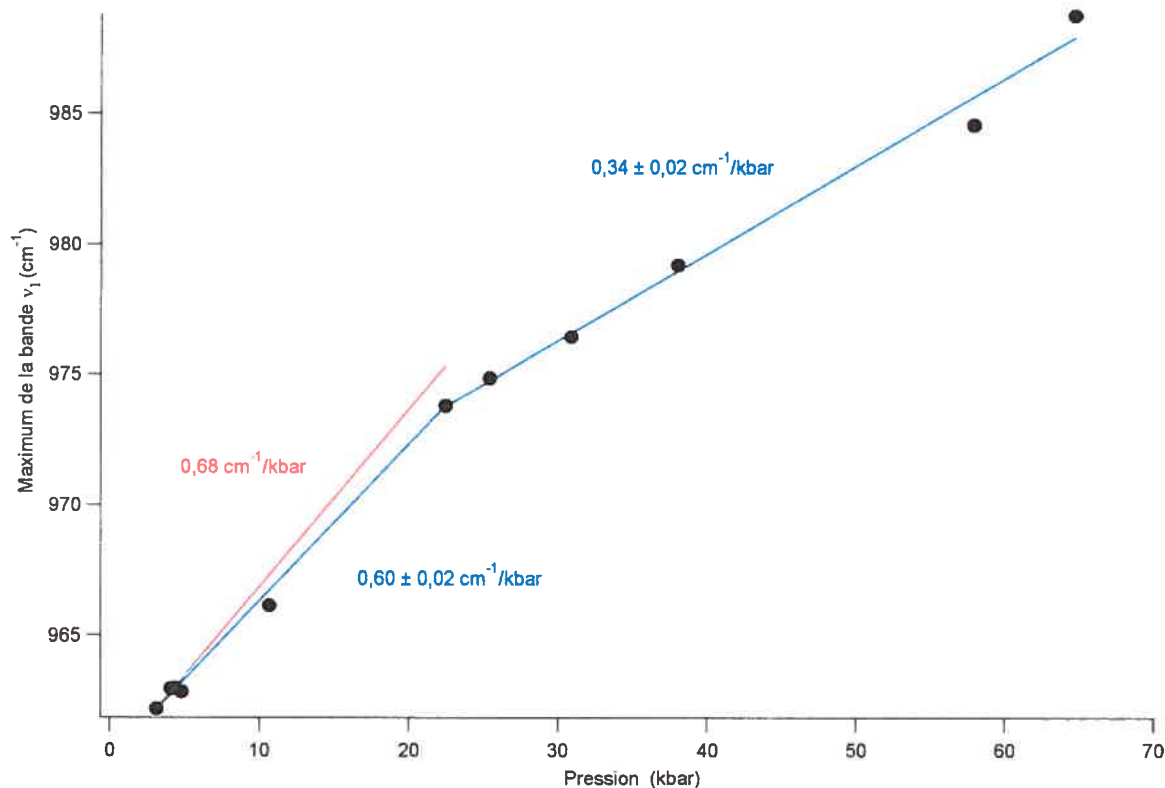
### ***4.2.1 OHAp :***

Nous avons décidé d'effectuer des expériences permettant de mettre en évidence la variation du signal du mode de vibration  $\nu_1$  de l'anion  $\text{PO}_4^{3-}$  pour l'hydroxyapatite. Avant même de regarder nos premiers résultats, il est possible de faire quelques prédictions quant à la variation du signal  $\nu_1$  en fonction de la pression. Dans les conditions de température et de pression normales, l'OHAp a une structure donnée avec un certain système cristallin. Cette structure implique une certaine géométrie pour l'anion  $\text{PO}_4^{3-}$  (ils existent plusieurs anions  $\text{PO}_4^{3-}$  de géométries légèrement différentes dans une même structure). Dans ces conditions, nous obtenons un signal à une énergie donnée pour la transition vibrationnelle d'étirement symétrique  $\nu_1$ . Nous apportons désormais une perturbation à notre système en y appliquant une pression homogène. Cette pression va s'appliquer de manière uniforme autour de notre structure et va tendre à diminuer son volume. Au niveau moléculaire, il y a à la fois diminution des longueurs de liaison et réarrangements intermoléculaires. Les deux effets peuvent mener à une augmentation de la fréquence vibrationnelle. Notre composé voit alors sa structure se modifier en réponse à la perturbation appliquée. Ces changements de structure pour l'OHAp et donc de géométrie pour l'anion  $\text{PO}_4^{3-}$  vont avoir des répercussions sur l'énergie de vibration du mode d'étirement symétrique  $\nu_1$ . Cette énergie va avoir tendance à augmenter avec l'application de pression. Nous présentons les résultats de la variation du mode de vibration  $\nu_1$  de l'anion  $\text{PO}_4^{3-}$  de l'OHAp dans la figure 4.1.



**Figure 4.1:** Variation du mode de vibration  $\nu_1$  de l'hydroxyapatite en fonction de la pression.  
(Tous les spectres ont été normalisés)

La figure 4.1 montre clairement que le mode de vibration  $\nu_1$  pour le phosphate provenant de l'hydroxyapatite augmente en fréquence avec l'augmentation de la pression. Lors de cette expérience, nous avons fait varier la pression de la pression ambiante jusqu'à 65 kbar. Si l'on compare notre plage de pression à celle utilisée dans la référence 58, nous constatons que nous avons appliqué une pression plus de deux fois plus importante. Cet article a réussi à mettre en évidence le fait qu'en augmentant la pression de manière graduelle, nous avons deux comportements différents de réponse à la perturbation en fonction de la plage de pression. En effet, si nous traçons un graphique reliant le maximum de la bande correspondant au mode de vibration  $\nu_1$  en fonction de la pression, il est évident qu'il n'y a pas une évolution linéaire de la variation du maximum en fonction de la pression. Il faut distinguer la plage de pression inférieure à 20 kbar avec une variation du maximum de  $0,60 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$  de la plage de pression entre 20 kbar et 65 kbar avec une variation de  $0,34 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ .

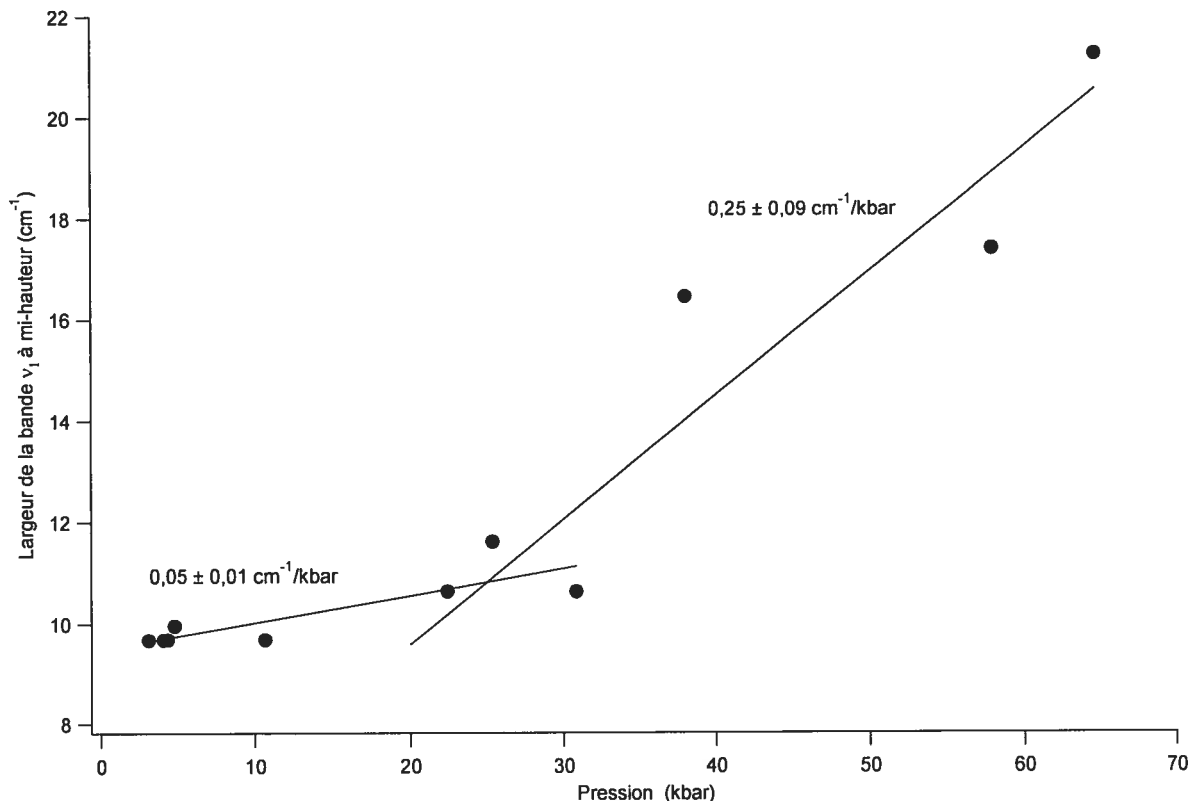


**Figure 4.2:** Déplacement Raman du mode de vibration  $\nu_1(a_1)$  de l'hydroxyapatite en fonction de la pression

Les spectres Raman publiés en fonction de la pression montrent un changement de la variation du maximum de la bande en fonction de la pression<sup>58</sup>. En effet, une pente de  $0,68 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$  a été déterminée pour le domaine des pressions inférieures à 20 kbar, utilisant huit mesures. La valeur que nous avons obtenue pour cette même portion de pression est du même ordre de grandeur que celle de la littérature et a été réalisée à l'aide de cinq valeurs de maxima. De plus, pour les pressions comprises dans la deuxième portion, nous obtenons une valeur de  $0,34 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$  contre une valeur de  $0,15 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$  dans la littérature. Notre valeur est plus de deux fois supérieure à celle trouvée dans la littérature et pourtant nous affirmons que notre valeur est la plus précise. En effet,  $0,34 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$  a été déterminée à l'aide d'une analyse utilisant six valeurs de maxima et de pression alors que le résultat de la littérature ne s'appuie que sur un total de mesures à trois pressions.

Nous pouvons expliquer cette nette cassure dans l'évolution du maximum de  $\nu_1$  en

fonction de la pression en invoquant une transition de phase dans l'hydroxyapatite ayant lieu lorsque la pression appliquée avoisine les 20 kbar. Nous confirmons alors par l'expérience réalisée que la structure de l'OHAp réagit à l'application de pression de deux manières différentes. La référence 58 parle d'une transition de phase impliquant la position des groupements  $\text{OH}^-$  le long de l'axe z de la maille. Une pression avoisinant les 20 kbar contraint les groupements  $\text{OH}^-$  à se rapprocher les uns des autres le long de l'axe z et va ainsi permettre aux anions de se retrouver dans une nouvelle configuration structurale. Après ce réarrangement, la variation du signal de  $\nu_1$  en fonction de la pression est moins importante que celle observée depuis la pression ambiante jusqu'à 20 kbar. L'étude présente également le comportement vibrationnel de la fluoroapatite en fonction de la pression. Pour ce composé, il n'apparaît pas de discontinuité dans la variation du signal du mode de vibration  $\nu_1$  en fonction de la pression, indiquant l'absence d'un changement de structure.



**Figure 4.3:** Évolution de la largeur de la bande  $\nu_1$  à mi-hauteur en fonction de la pression

Nous avons vu dans un premier temps que le maximum de la bande correspondant au



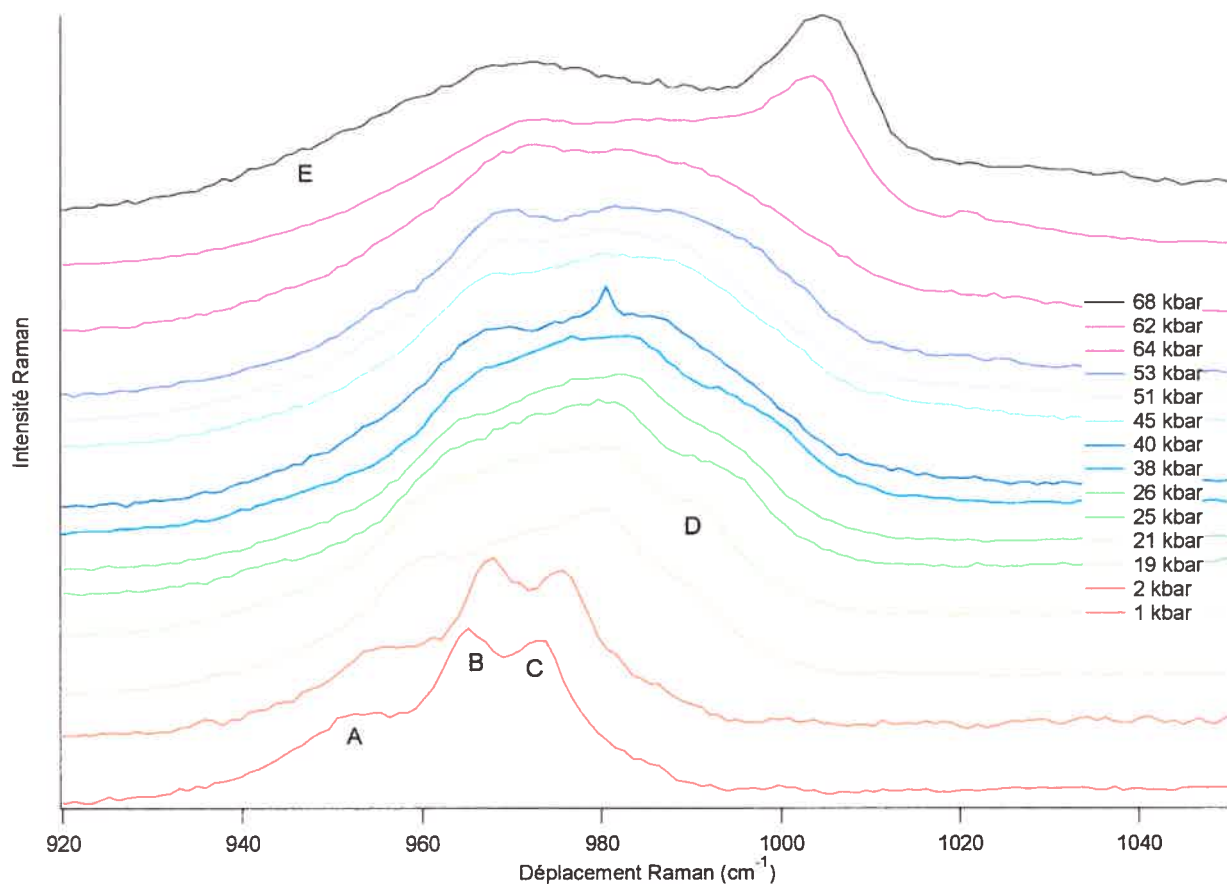
mode de vibration  $\nu_1$  de l'anion  $\text{PO}_4^{3-}$  contenu dans l'hydroxyapatite variait de deux manières distinctes en fonction que l'on se situe à des pressions exercées supérieures ou inférieures à 20 kbar. La deuxième analyse réalisée consiste à mettre en relation la largeur de la bande à mi-hauteur du mode de vibration  $\nu_1$  en fonction de la pression. Ces résultats sont présentés dans la figure 4.3. Les largeurs à mi-hauteur permettent de faire le même constat que lors de l'analyse de la variation du maximum en fonction de la pression. La figure 4.3 montre clairement une cassure dans l'évolution de la largeur à mi-hauteur de la bande en fonction de la pression. Ici encore, la cassure apparaît aux alentours de 20 kbar. Dans la portion allant de la pression ambiante jusqu'à 20 kbar, la largeur de la bande croît de  $0.05 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$  alors qu'aux pressions supérieures à 20 kbar, la largeur augmente de  $0.25 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ . Pour pouvoir interpréter cette discontinuité dans l'évolution des largeurs en fonction de la pression, il faut au préalable savoir à quoi correspond cette largeur. Nous allons garder pour exemple le mode de vibration  $\nu_1$  de l'anion  $\text{PO}_4^{3-}$  dans l'hydroxyapatite. À chaque anion  $\text{PO}_4^{3-}$  différent dans la maille élémentaire de la molécule d'hydroxyapatite, nous allons avoir une énergie de vibration du lien P-O propre correspondante. À la lecture d'un spectre Raman, nous voyons que chacun des pics correspondant à un mode de vibration va être plus ou moins large. Cette largeur va être le témoin de la population des différents anions  $\text{PO}_4^{3-}$  existant dans la molécule. Le maximum d'un pic correspond à la majorité de la population pour un type d'anion de phosphate. Enfin, il reste à préciser qu'il peut y avoir plusieurs pics sur le spectre mesuré et cela même pour un mode de vibration totalement symétrique tel  $\nu_1$ . Il est alors important de préciser que la différence environnementale des anions de phosphate est beaucoup plus importante pour générer deux maxima sur le spectre que celle qui suffit à créer une certaine largeur de bande.

Si nous revenons à l'interprétation de notre figure montrant la variation de la largeur à mi-hauteur en fonction de la pression appliquée, nous voyons que sur la plage de pression allant de la pression ambiante à 20 kbar, nous avons une très légère augmentation de cette largeur qui correspond donc à augmenter la variété d'anions  $\text{PO}_4^{3-}$  présente dans la molécule. En effet, l'application de la pression sur notre complexe tend à créer une légère différenciation parmi les anions de phosphate présents dans la maille élémentaire. Cette

différenciation sera plus sensible à mesure que nous allons dépasser la barrière des 20 kbar. En effet, après le réarrangement structural, ou changement de phase, ayant eu lieu aux alentours de 20 kbar, le fait d'augmenter la pression mène à une population d'anions  $\text{PO}_4^{3-}$  qui se différencie de manière plus rapide.

#### 4.2.2 $\alpha$ -TCP:

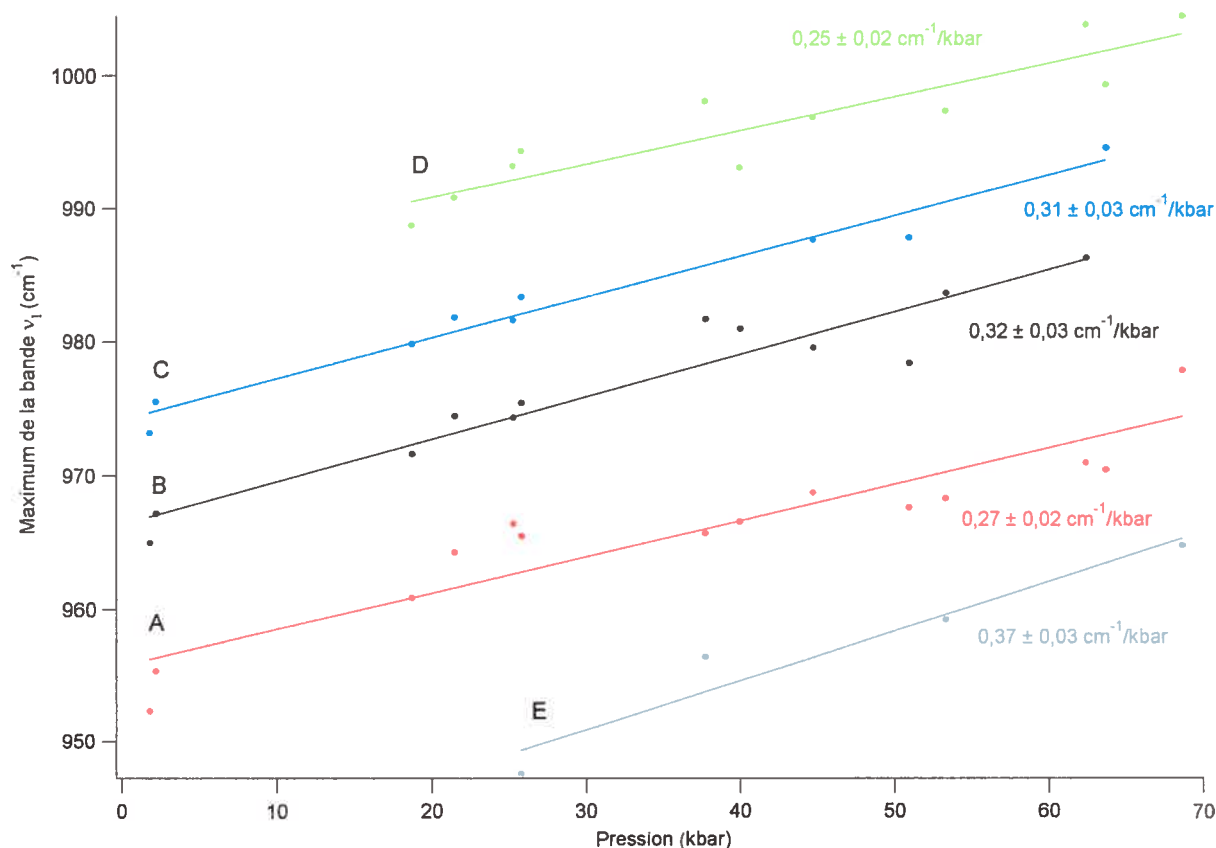
La figure 4.4 montre l'évolution de la bande correspondant au mode de vibration  $\nu_1$  de l'anion  $\text{PO}_4^{3-}$  de l' $\alpha$ -TCP en fonction de la pression. A la pression ambiante, le signal qu'offre ce composé est bien plus complexe que celui obtenu pour l'hydroxyapatite. Nous observons pour cette valeur de pression appliquée un total de trois maxima que nous signalons A, B et C sur la figure. Lors de cette expérience, nous avons fait varier la pression depuis la pression ambiante jusqu'à 68 kbar soit très légèrement plus que lors de l'expérience utilisant l'hydroxyapatite.



**Figure 4.4:** Variation du mode de vibration  $\nu_1$  de l' $\alpha$ -TCP en fonction de la pression appliquée. Tous les spectres ont été normalisés.

La figure 4.4 montre que l'évolution du signal en fonction de la pression s'effectue à plusieurs niveaux. Nous voyons effectivement que l'allure générale du signal va changer. Ce changement est dû à un élargissement général du signal marqué par le fait que les trois pics présent à la pression ambiante coalescent. Nous notons également l'apparition de nouveaux maxima ou épaulements que nous signalons par de nouvelles lettres, soit D et E, E étant un épaulement. De plus, aux hautes énergies, lorsque la pression appliquée approche la limite de 68 kbar, nous voyons apparaître un nouveau maximum de forte intensité. À première vue, l'apparition de ce nouveau maximum pourrait correspondre à une transition de phase. Autrement dit, l' $\alpha$ -TCP voit sa structure procéder à un réarrangement lorsqu'il est soumis à des pressions avoisinant les 60 kbar. Pour déterminer si un changement de phase a lieu, nous allons, par le biais de fonctions de Voigt,

déterminer les maxima des spectres de ce composé à différentes pressions. Nous pourrions alors regarder l'évolution de ces maxima en fonction de la pression.



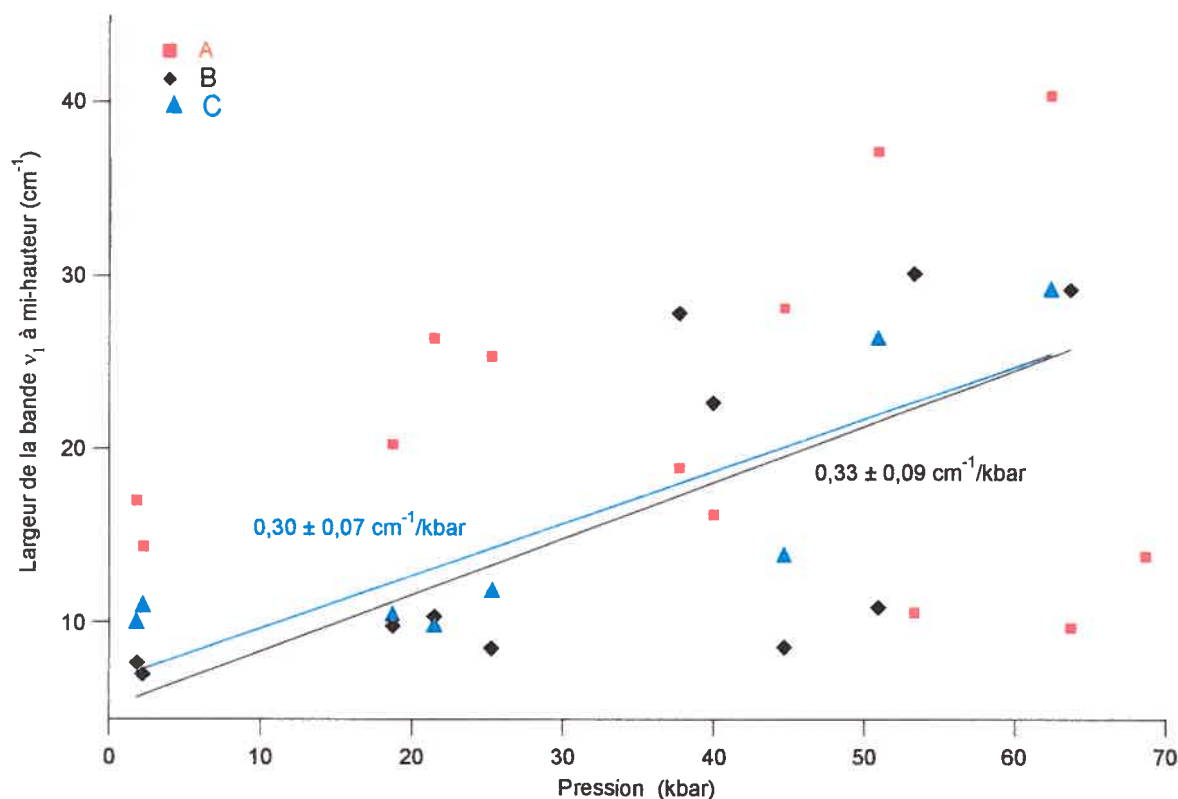
**Figure 4.5:** Valeur des maxima des pics constituant le mode de vibration  $\nu_1$  de l' $\alpha$ -TCP en fonction de la pression appliquée.

Une fois que nous avons pu déterminer les différents pics constituant le signal du mode de vibration  $\nu_1$  de l' $\alpha$ -TCP, nous traçons l'évolution des maxima en fonction de la pression; c'est ce qui est représenté dans la figure 4.5. Contrairement à ce que l'on a pu constater pour l'hydroxyapatite, chacun des maxima évolue de manière linéaire en fonction de la pression. Nous remarquons que les pics A, B et C sont présents dans tous les spectres obtenus pour chaque pression. Nous pouvons dire qu'à pression ambiante, il n'existe que trois types principaux d'anions  $\text{PO}_4^{3-}$  que l'on a nommé A, B et C. Cette population existe depuis la pression ambiante jusqu'à à peu près 60 kbar. Aux pressions plus élevées, tous les pics A, B et C ne forment plus qu'un et il est alors impossible de les discerner. L'évolution des maxima de ces pics en fonction de la pression se fait de

manière similaires. En effet, le déplacement Raman du maximum du pic A varie de  $0,27 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ . Nous obtenons des valeurs de  $0,32 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$  pour la variation des maxima B et de  $0,31 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$  pour celle de C en fonction de la pression.

Un pic de faible intensité apparaît à des pressions d'une vingtaine de kilobars. Nous l'attribuons à une population d'anions  $\text{PO}_4^{3-}$  appelée D. Ce pic est présent jusqu'aux pressions les plus élevées. Le maximum de ce pic augmente de  $0,25 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$  en fonction de la pression. De plus, nous avons observé dans la figure 4.4 la présence d'un nouveau maximum de forte intensité aux pressions approchant 68 kbar. Grâce à la reproduction du signal  $\nu_1$  de l' $\alpha$ -TCP à l'aide des profils de Voigt, nous nous apercevons que ce pic de forte intensité n'est que l'évolution du pic correspondant aux anions  $\text{PO}_4^{3-}$  appelés D. Cette population est largement plus représentée lorsque la pression appliquée au système approche les 65 kbar. Nous pouvons alors affirmer que la présence de ce pic de forte intensité apparaissant à des pressions supérieures à 60 kbar ne constitue pas une preuve pour une transition de phase. La présence de ce pic révèle qu'à des pressions élevées, ce composé voit la majeure partie de ces anions se ranger dans un environnement chimique propre à la population D des anions  $\text{PO}_4^{3-}$ .

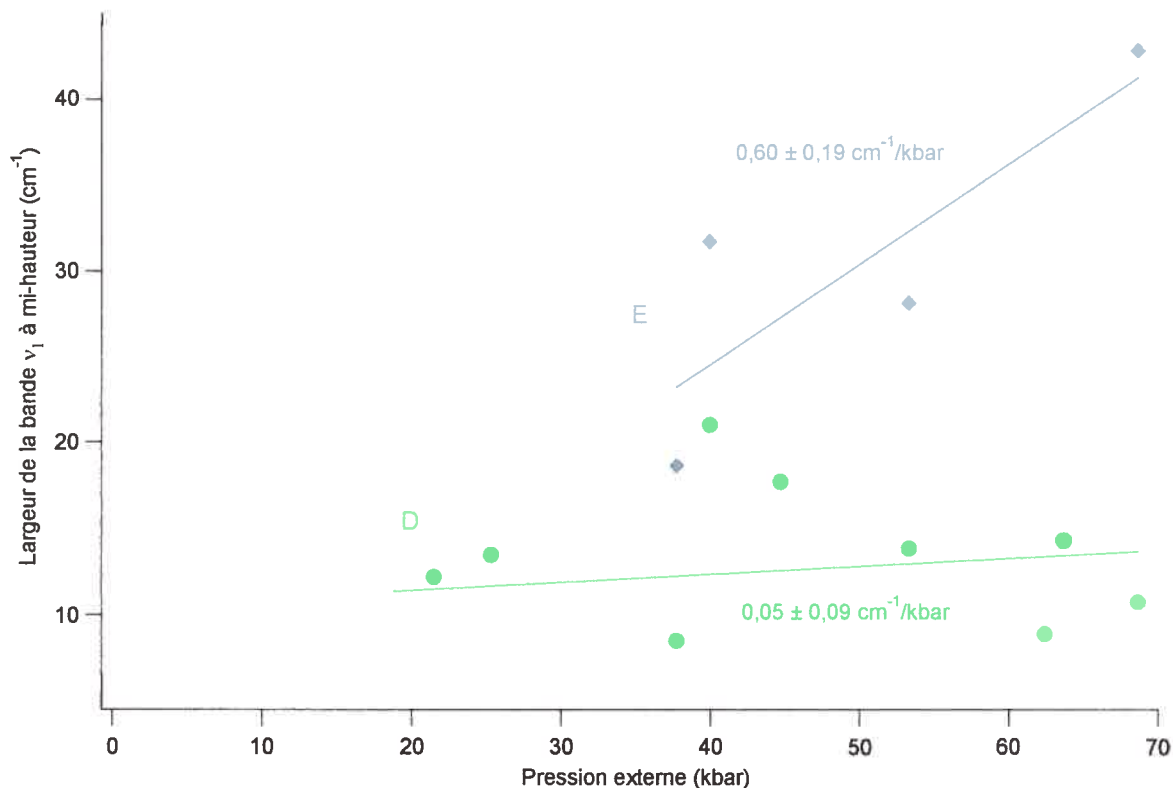
Enfin, un dernier pic de faible intensité apparaît aux alentours de 30 kilobars est nommé population E. Ce pic n'aurait pu être discerné à l'oeil nu sur la figure 4.4 mais ce sont les profils de Voigt utilisés pour reproduire cette région du spectre qui nous a permis de le détecter. Lorsque nous relient le maximum de ce pic E en fonction de la pression appliquée, nous remarquons que sa variation est légèrement supérieure à celle de l'évolution des quatre autres populations. Nous obtenons une valeur de  $0,37 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$  pour cette population d'anions. Il est à souligner que toutes les valeurs obtenues pour la variation du maximum d'un pic en fonction de la pression sont du même ordre de grandeur.



**Figure 4.6:** Évolution de la largeur à mi-hauteur de la bande  $\nu_1$  de l' $\alpha$ -TCP en fonction de la pression.

Nous avons, comme pour l'hydroxyapatite, effectué l'analyse de la largeur à mi-hauteur des pics correspondant à chaque population en fonction de la pression. Les résultats sont présentés dans les figures 4.6 et 4.7. Nous avons séparés ces résultats en deux pour plus de clarté. Dans la figure 4.6, nous présentons la valeur des largeurs à mi-hauteur des pics correspondant aux populations A, B et C des anions de phosphate en fonction de la pression. Pour la population A, même si nous voyons que cette largeur augmente de manière constante depuis la pression ambiante jusqu'à 25 kbar, les valeurs obtenues pour des pressions supérieures à cette valeur ne donnent aucun renseignement si ce n'est que la méthode utilisée pour effectuer cette analyse a atteint ses limites. En effet, même si les maxima de ces fonctions suivent une certaine continuité en fonction de la pression appliquée, il n'en est pas de même pour les largeurs à mi-hauteur. Il apparaît clairement que l'allure des pics varie de manière aléatoire d'une pression à une autre sans reproduire avec exactitude les proportions des différentes populations. Pour les populations B et C,

même si des affinements de lignes droites ont été tracés pour suivre l'évolution des largeurs à mi-hauteur en fonction de la pression, les valeurs des pentes sont assujetties à de grandes incertitudes.



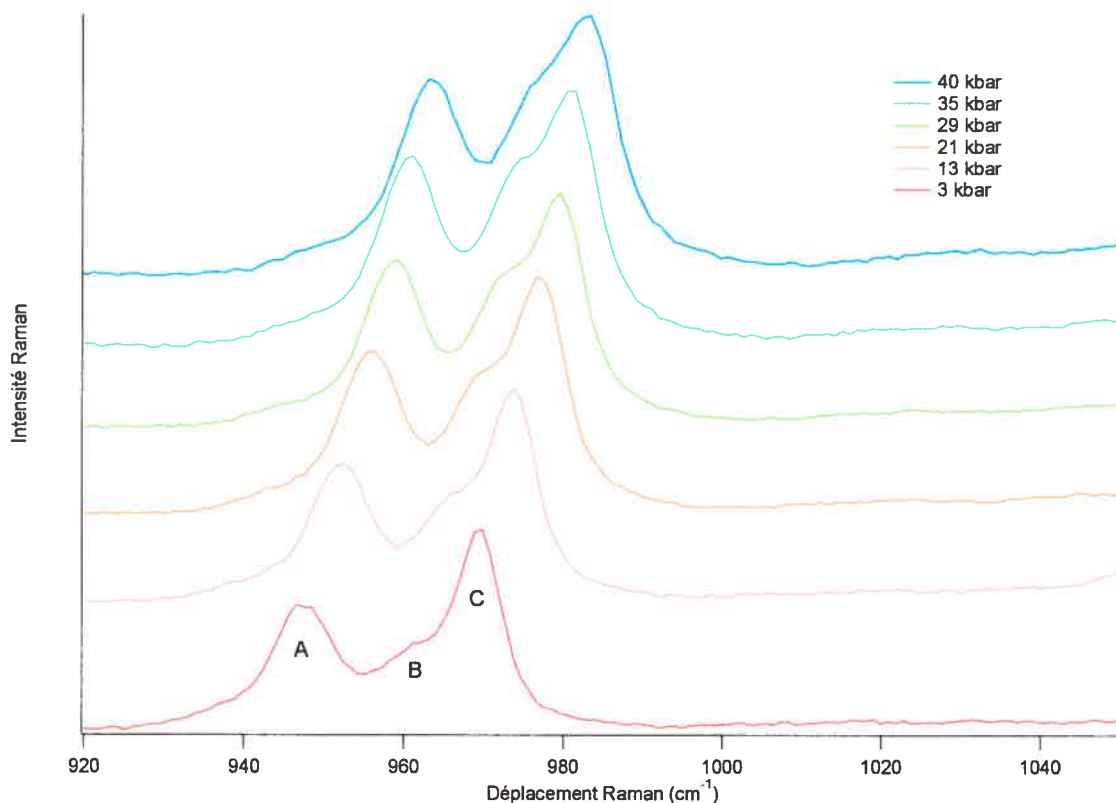
**Figure 4.7:** Évolution de la largeur à mi-hauteur de la bande  $\nu_1$  de l' $\alpha$ -TCP en fonction de la pression.

Dans la figure 4.7, nous présentons la valeur des largeurs à mi-hauteur des pics correspondant aux populations D et E des anions  $\text{PO}_4^{3-}$  en fonction de la pression. Ici aussi, les valeurs présentées comportent de grandes incertitudes et aucune conclusion ne peut être tirée à l'aide de ces résultats.

#### 4.2.3 $\beta$ -TCP :

Le dernier composé que nous avons utilisé pour effectuer l'expérience de la variation du signal  $\nu_1$  en fonction de la pression appliquée est le  $\beta$ -TCP. Nous avons vu dans le chapitre d'introduction que ce composé est un polymorphe de l' $\alpha$ -TCP et il sera donc

intéressant de voir comment la différence dans la structure de ces deux composés influence la variation de leur mode de vibration  $\nu_1$  en fonction de la pression appliquée.

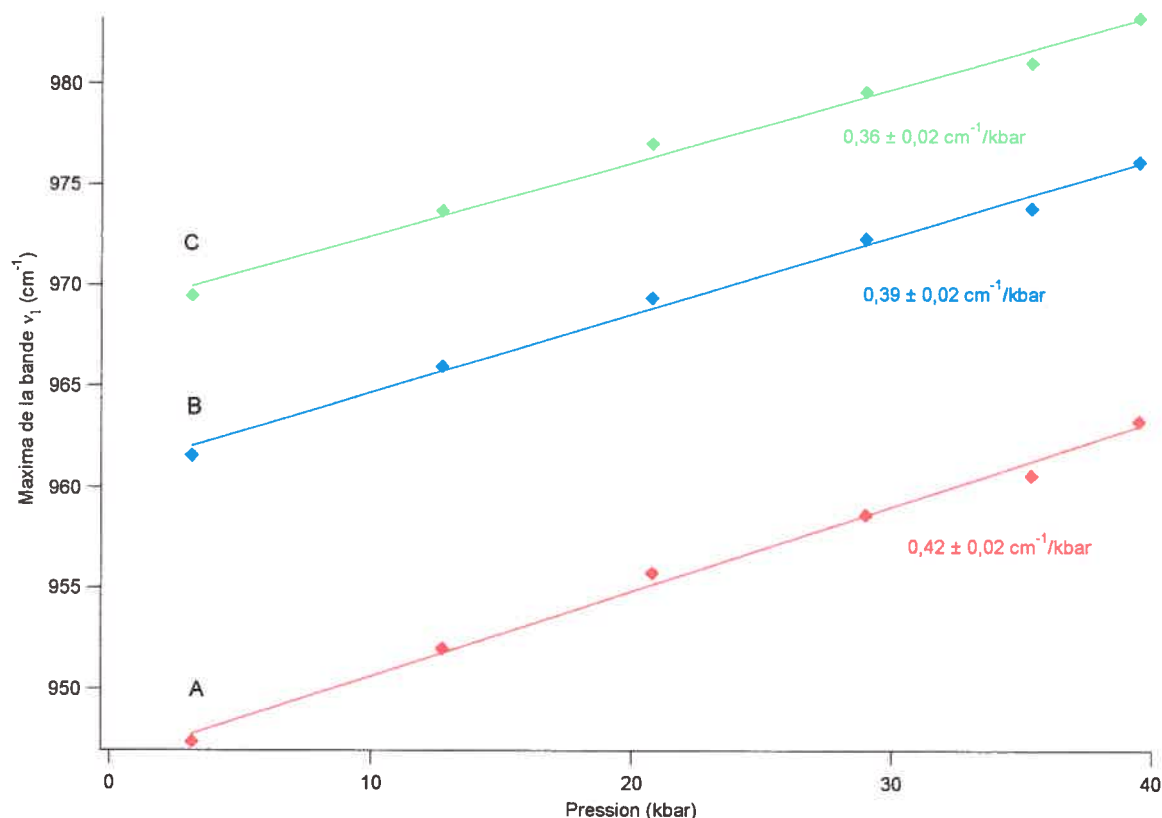


**Figure 4.8:** Variation du mode de vibration  $\nu_1$  du  $\beta$ -TCP en fonction de la pression externe. Tous les spectres ont été normalisés.

La figure 4.8 montre l'évolution de la bande correspondant au mode de vibration  $\nu_1$  de l'anion  $\text{PO}_4^{3-}$  du  $\beta$ -TCP en fonction de la pression. Nous remarquons qu'à la pression ambiante, il existe clairement trois populations différentes pour constituer le mode de vibration  $\nu_1$  au complet. Nous appelons ces trois populations A, B et C en ordre d'énergie croissante de leurs maxima. Lors de cette expérience, nous appliquons des pressions allant de la pression ambiante jusqu'à 40 kbar. Au delà de cette pression, aucun signal clair n'a pu être mesuré. Lors de l'application de la pression sur le  $\beta$ -TCP, nous remarquons que le signal ne varie que très peu. En effet, l'allure générale du signal demeure la même à toutes les pressions. De plus, chacune des populations A à C garde la même proportion dans le signal total, à l'exception du pic de la population B qui

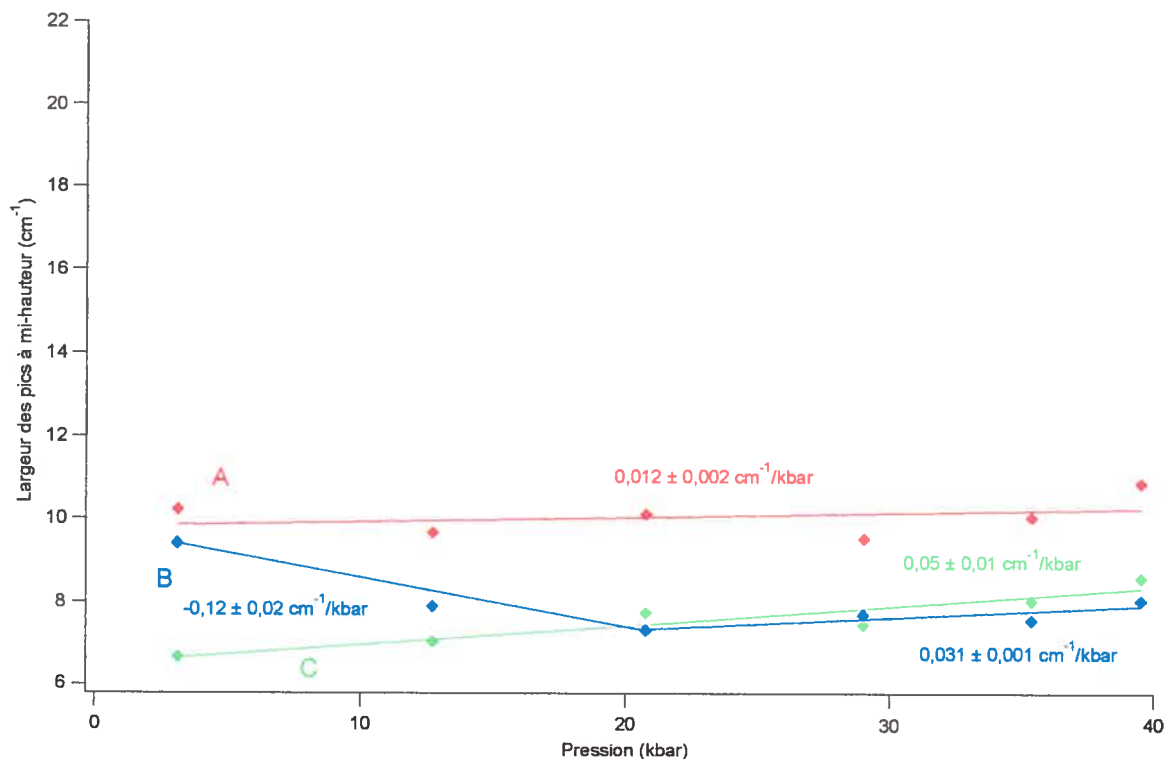


s'amplifie légèrement avec l'augmentation de la pression. Nous remarquons que c'est tout le signal qui se déplace vers les hautes énergies et nous ne notons pas d'élargissement conséquent du signal avec la pression montante.



**Figure 4.9:** Valeur des maxima de chacun des pics élémentaires constituant le mode de vibration  $\nu_1$  du  $\beta$ -TCP en fonction de la pression appliquée.

Dans la figure 4.9, nous présentons la valeur des maxima des pics de chacune des populations d'anion  $\text{PO}_4^{3-}$  en fonction de la pression appliquée. Comme pour l' $\alpha$ -TCP nous ne notons pas de cassure dans cette évolution. De plus, nous remarquons que les trois pics varient tous de la même manière en fonction de la pression avec des valeurs très semblables autour de  $0,40 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ . Le pic de la population A, dont le maximum reste le plus faible en énergie au cours de l'expérience, a une variation de  $0,42 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$  et constitue la variation la plus importante. Ensuite, le maximum du pic B varie avec un taux de  $0,39 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$  et le maximum du pic C varie de  $0,36 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ . Nous avons donc vu comment le composé  $\beta$ -TCP a une variation uniforme à la pression appliquée dans la limite d'une quarantaine de kilobars. Il n'y a aucune transition de phase pour ce composé.



**Figure 4.10:** Évolution de la largeur à mi-hauteur de la bande  $\nu_1$  du  $\beta$ -TCP en fonction de la pression.

Dans la figure 4.10 nous présentons la variation des largeurs à mi-hauteur des pics de chacune des populations d'anions  $\text{PO}_4^{3-}$  en fonction de la pression appliquée. L'échelle que nous avons choisie est la même que celle utilisée pour la figure 4.3 pour le composé de l'hydroxyapatite et nous permet donc de pouvoir comparer directement les évolutions des largeurs à mi-hauteur pour les deux composés. Nous remarquons que la largeur des pics correspondant aux populations A et C ne varie presque pas, avec des variations de  $0,012 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$  et  $0,05 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$  respectivement. En revanche, il est à signaler que la largeur à mi-hauteur du pic correspondant à la population B varie de manière particulière en fonction de la pression. Dans la première partie de la fonction, nous voyons la largeur diminuer de  $-0,12 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$  depuis la pression ambiante jusqu'à une vingtaine de kilobars. Ensuite, la largeur semble se stabiliser, et augmente légèrement à une vitesse de  $0,031 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$  de 20 kbar jusqu'à 40 kbar.

**Tableau 4.1:** Récapitulatif de l'évolution des maxima des pics du mode de vibration  $\nu_1$  des trois composés analysés en fonction de la pression.

OHAp					
Plage de pression (kbar)	0-20		20-70		
Variation du maximum en fonction de la pression (cm <sup>-1</sup> /kbar)	0,6		0,34		
α-TCP					
Pic	A	B	C	D	E
Plage de pression (kbar)	0-70			20-70	25-70
Variation du maximum en fonction de la pression (cm <sup>-1</sup> /kbar)	0,27	0,32	0,31	0,25	0,37
β-TCP					
Pic	A		B	C	
Plage de pression (kbar)	0-70				
Variation du maximum en fonction de la pression (cm <sup>-1</sup> /kbar)	0,42		0,39	0,36	

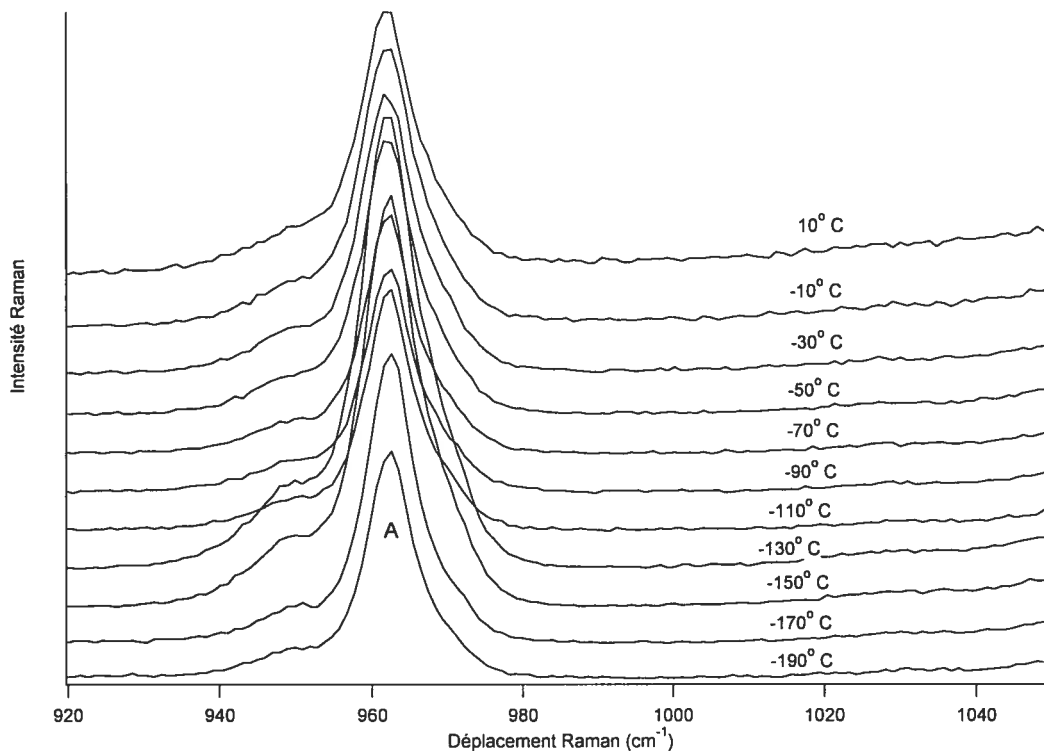
**Tableau 4.2:** Récapitulatif de l'évolution des largeurs à mi-hauteur des pics du mode de vibration  $\nu_1$  des trois composés analysés en fonction de la pression.

OHAp					
Plage de pression (kbar)	0-20			20-70	
Variation de la mi-hauteur en fonction de la pression (cm <sup>-1</sup> /kbar)	0,05			0,25	
α-TCP					
Pic	A	B	C	D	E
Plage de pression (kbar)	0-70			20-70	25-70
Variation dela mi-hauteur en fonction de la pression (cm <sup>-1</sup> /kbar)	-	0,33	0,3	0,05	0,6
β-TCP					
Pic	A	B	B	C	
Plage de pression (kbar)	0-40	0-20	20-40	0-40	
Variation du maximum en fonction de la pression (cm <sup>-1</sup> /kbar)	0,012	-0,12	0,031	0,05	

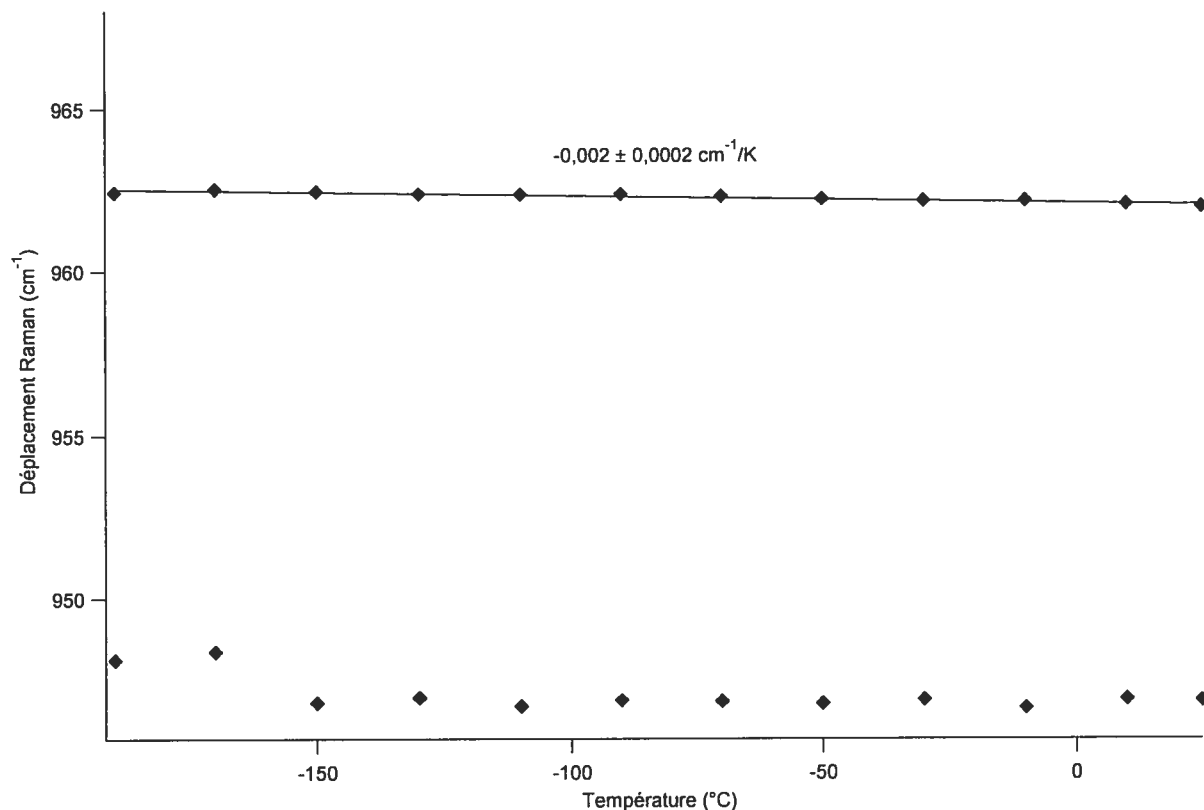
### 4.3 Spectroscopie micro-Raman de l' $\alpha$ -TCP, du $\beta$ -TCP et de l'hydroxyapatite en fonction de la température

#### 4.3.1 OHAp :

Après avoir fait varier la pression, nous regardons l'évolution du signal du mode de vibration  $\nu_1$  de nos trois composés en fonction de la température. Dans un premier temps, nous avons travaillé avec l'hydroxyapatite. La figure 4.11 montre les différents signaux que nous pouvons obtenir pour le mode de vibration totalement symétrique de l'anion  $\text{PO}_4^{3-}$  à différentes températures. À la lecture de cette figure, nous remarquons que la température influence très peu le signal  $\nu_1$ . Pour nous en rendre mieux compte, nous allons, toujours à l'aide de fonctions Voigt, reproduire tous les signaux de ce mode de vibration à chaque température pour en obtenir la valeur précise des maxima.



**Figure 4.11:** Spectres de l'hydroxyapatite centrés sur  $\nu_1$  en fonction de la température. Tous les spectres ont été normalisés.

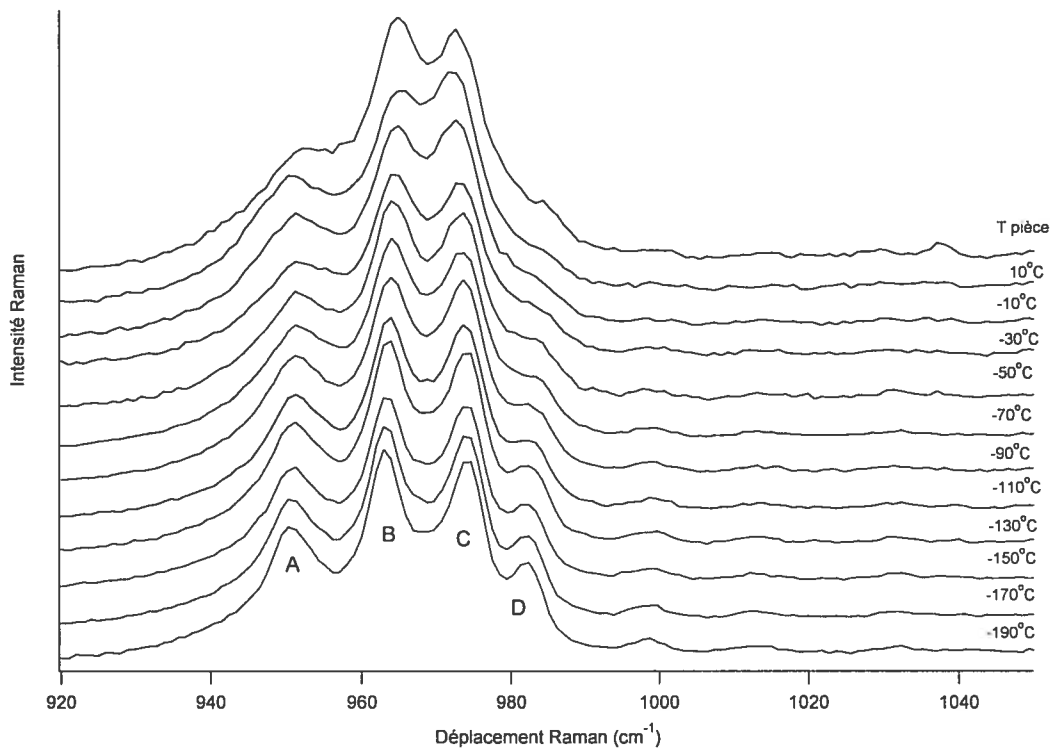


**Figure 4.12:** Variation des maxima du mode de vibration  $\nu_1$  de l'hydroxyapatite en fonction de la température.

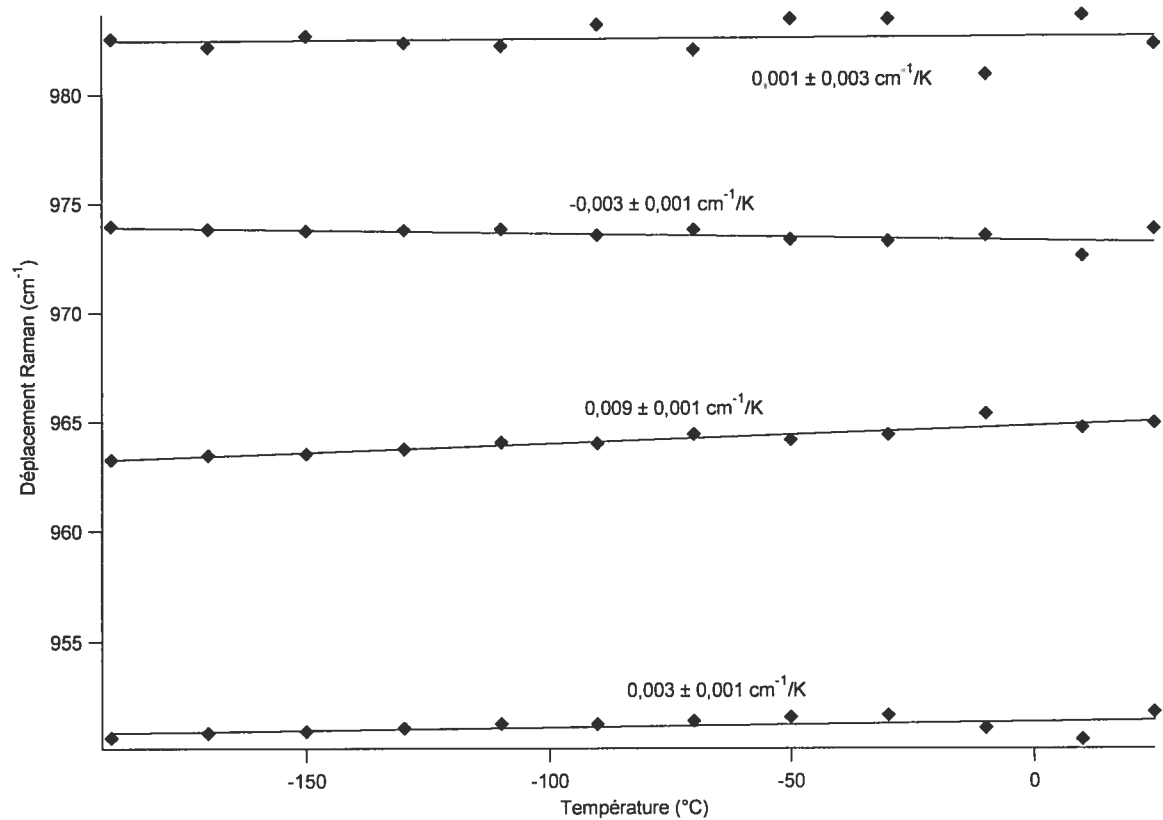
Nous portons sur la figure 4.12 les résultats des maxima du signal pour l'hydroxyapatite en fonction de la température. La valeur de  $-0.002 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$  indique que cette variation est infime. Nous pouvons affirmer que la température n'a aucun effet sur le déplacement du signal du mode de vibration totalement symétrique  $\nu_1$  de l'hydroxyapatite. Le signal de l'hydroxyapatite à pression ambiante comporte un maximum à  $962 \text{ cm}^{-1}$  et un épaulement à  $948 \text{ cm}^{-1}$ . Nous ne tenons pas compte des légères variations présentes pour cet épaulement en fonction de la température car la précision est beaucoup moins bonne que pour la variation du pic correspondant à la population A. Nous remarquons que les spectres offrent une bien meilleure définition à basse température.

#### 4.3.2 $\alpha$ -TCP:

Les résultats obtenus pour la variation du signal  $\nu_1$  de l' $\alpha$ -TCP en fonction de la température sont identiques à ceux obtenus pour l'hydroxyapatite. En effet, nous ne signalons aucune variation des maxima du signal sauf qu'une meilleure définition est obtenue pour les spectres à basses températures. Nous remarquons grâce à cette meilleure définition que ce composé offre non plus trois mais bien quatre maxima distincts à pression ambiante. Lorsque nous mettons en relation les maxima de chaque pic en fonction de la température, nous voyons que ceux-ci varient très faiblement avec des évolutions variant entre  $-0,003$  et  $0,009 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ .



**Figure 4.13:** Spectres de l' $\alpha$ -TCP en fonction de la température centrés sur  $\nu_1$ .  
Tous les spectres ont été normalisés.

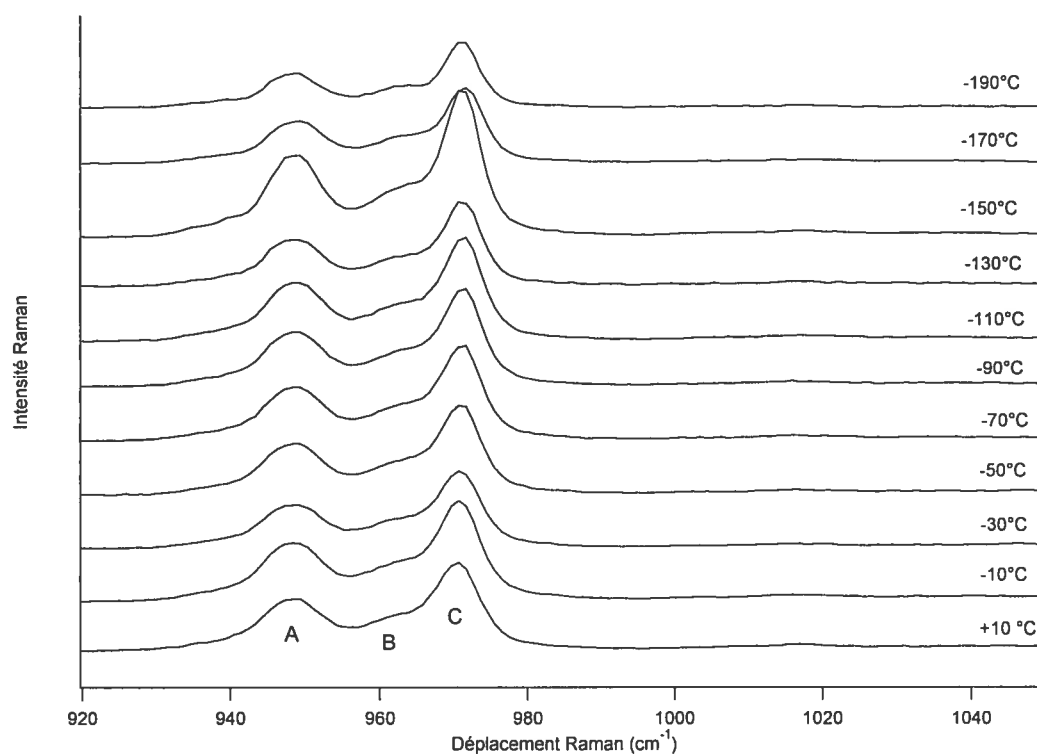


**Figure 4.14:** Variation des maxima du mode de vibration  $\nu_1$  de l' $\alpha$ -TCP en fonction de la température.

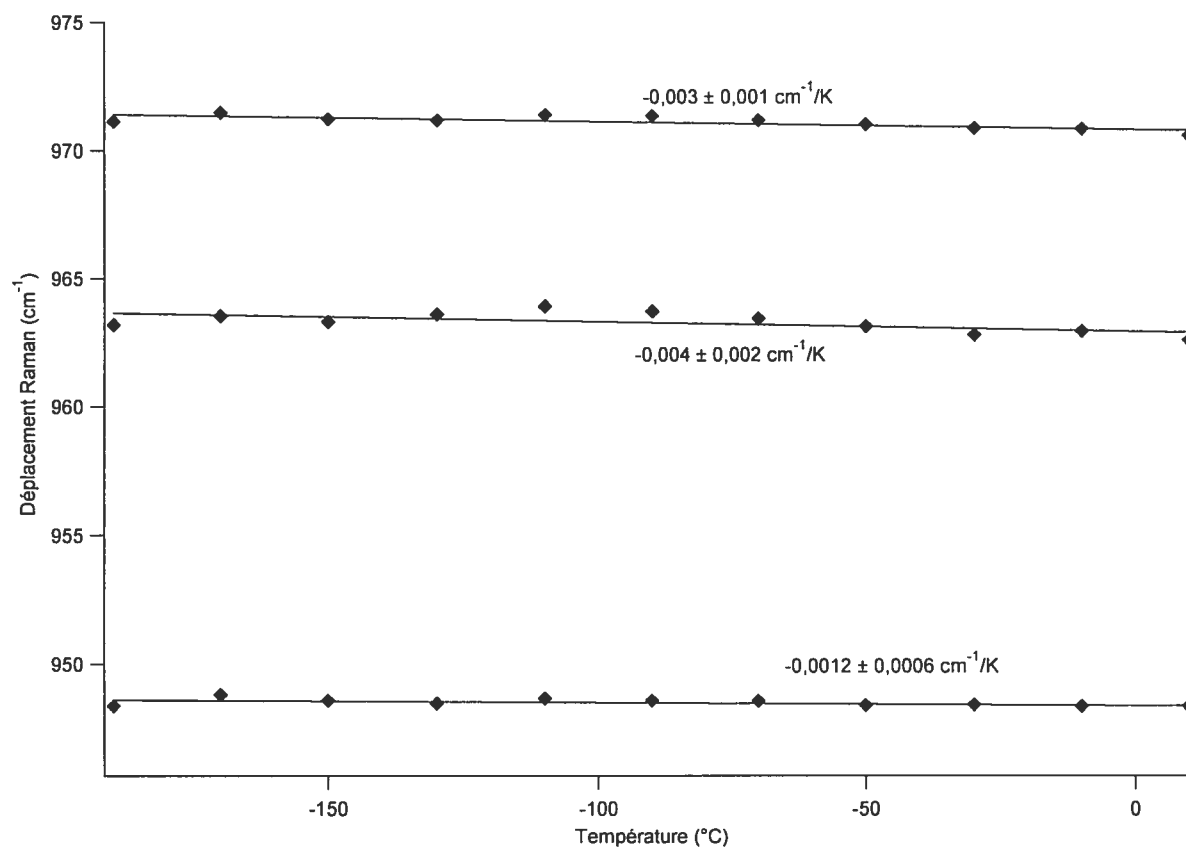


### 4.3.3 $\beta$ -TCP :

Pour le  $\beta$ -TCP, le même jugement est à porter. Nous apercevons que le signal du mode de vibration  $\nu_1$  de l'anion  $\text{PO}_4^{3-}$  de ce composé ne varie presque pas avec la variation de la température. Une analyse plus précise mettant en relation les différents maxima du signal en fonction de la température a été effectuée. Les résultats obtenus ici encore permettent d'affirmer que la température n'a aucun effet sur le déplacement du signal  $\nu_1$ .



**Figure 4.15:** Spectres de l' $\beta$ -TCP en fonction de la température centrés sur  $\nu_1$ . Tous les spectres ont été normalisés.



**Figure 4.16:** Variation des maxima du mode de vibration  $\nu_1$  du  $\beta$ -TCP en fonction de la température.

**Tableau 4.3:** Récapitulatif de la variation du maximum des pics du mode de vibration  $\nu_1$  des trois composés analysés en fonction de la température.

	$\beta$ -TCP			$\alpha$ -TCP				OHAp
	A	B	C	A	B	C	D	A
Plage de température (°C)	de 10 à -190							
Variation du maximum en fonction de la température. ( $\text{cm}^{-1}/\text{K.}$ )	-0,003	-0,004	-0,0012	0,001	-0,003	0,009	0,003	-0,002

#### 4.4 Bilan

Si l'on regarde les tableaux 4.1 et 4.2 avec les différentes évolutions que peuvent avoir les maxima de  $\nu_1$  pour les trois composés utilisés en fonction de la pression, nous constatons que l'évolution la plus grande est attribuée à l'hydroxyapatite pour des pressions inférieures à 20 kbar. Ensuite, nous pouvons comparer pour une même plage de pression les deux polymorphes  $\alpha$  et  $\beta$ -TCP. De 0 à 70 kbar, la forme  $\beta$ -TCP évolue avec une moyenne de  $0,39 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$  pour les trois maxima alors que la forme  $\alpha$ -TCP, elle évolue avec une moyenne de  $0,30 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ . Autrement dit, nous remarquons que c'est la forme  $\beta$ -TCP qui montre des effets de la pression plus important quant au déplacement du maximum de ces bandes constituant le signal du mode de vibration  $\nu_1$ . Par contre, c'est la forme  $\alpha$ -TCP qui montre les plus grands changements de l'élargissement de ses bandes, ou encore, le plus grand changement dans la répartition de la population des différentes populations d'anions  $\text{PO}_4^{3-}$ . Pour la plage de pression de 20 kbar à 70 kbar, chaque composé a son ou ses maxima qui évoluent à peu près de la même manière de  $0,35 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ .

Les études faisant intervenir une variation de température montrent simplement que le ou les maxima du mode de vibration  $\nu_1$  ne changent pas en faisant varier ce paramètre. Il en est de même pour les largeurs des bandes à mi-hauteur. Ces expériences nous donnent une information importante quant à l'analyse de l'évolution des maxima de l' $\alpha$ -TCP en fonction de la pression. En effet, à très basse température, on s'aperçoit que le mode de vibration totalement symétrique de ce composé contient quatre maxima distincts. Or nous n'en apercevons que trois à température ambiante. Le quatrième maximum apparaît comme étant celui de plus haute énergie. Nous l'avons nommé D sur la figure 4.13. Or ce pic correspond également au pic, nommé D dans la figure 4.4. Nous pouvons alors affirmer qu'il n'y a pas de transition de phase dans notre composé en élevant la pression exercée, mais la population D, faiblement représentée à de faibles pressions voit sa proportion augmenter assez largement lorsque l'on atteint des pressions supérieures à 60 kbar.

Lors de ce chapitre, nous avons étudié le comportement du mode de vibration  $\nu_1$  de l'anion  $\text{PO}_4^{3-}$  pour trois composés en variant la pression ou la température. L'étude nous a permis de montrer les différences entre ces trois produits à différentes pressions ou températures.

## **Chapitre 5 : Technique de la cartographie : analyse à la surface et en profondeur d'une coupe d'os de synthèse et de tissu utilisant la spectroscopie micro-Raman.**

---

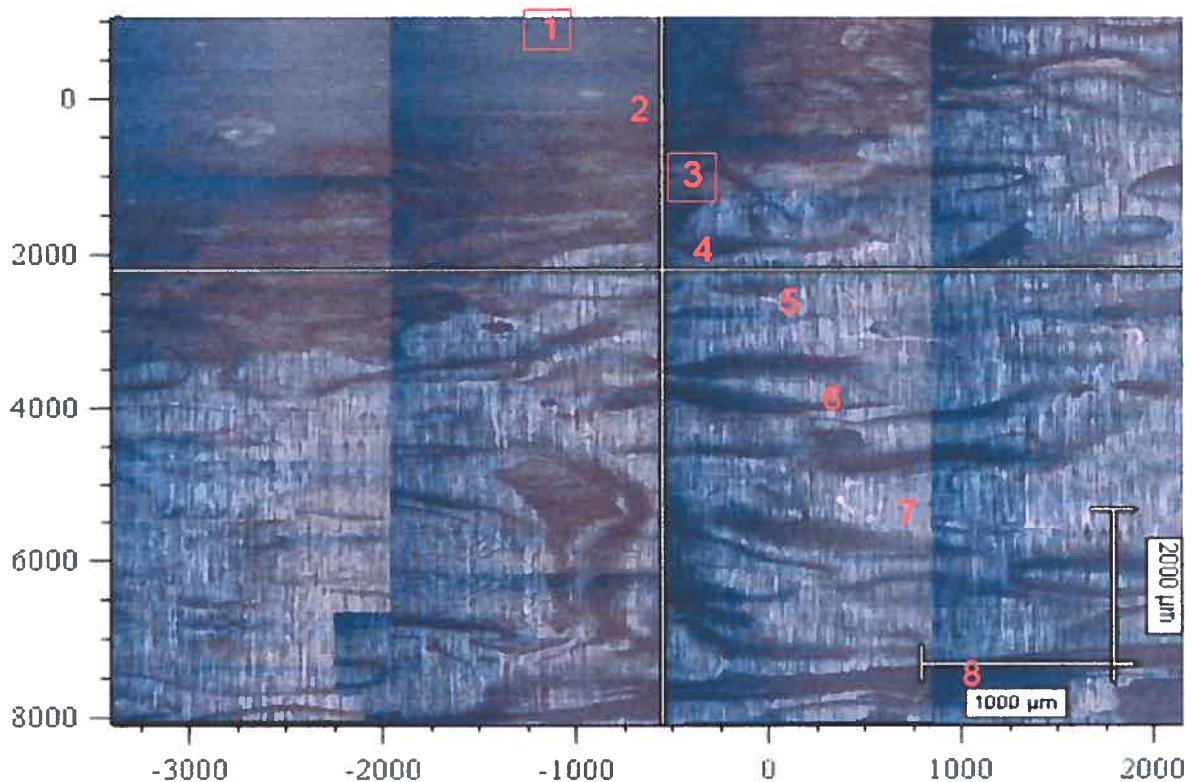
### ***5.1 Introduction***

Ce chapitre résume l'application d'une technique micro-Raman encore peu répandue dans le domaine des matériaux inorganiques. Cette technique de la cartographie Raman implique la prise de spectres Raman à des endroits très rapprochés et nous permet ainsi de suivre l'évolution des intensités et des formes que peuvent prendre les spectres Raman dans une zone définie de nos composés. Lors de notre étude sur les phosphates de calcium, nous avons obtenu un échantillon provenant de la coupe d'un os de mouton. Cet échantillon comporte non seulement l'os, mais également du tissu osseux et provient directement de l'animal. Cet os est synthétisé et a été greffé à l'animal plusieurs années auparavant. Cet échantillon va être notre support, ainsi nous avons décidé d'effectuer une étude vibrationnelle le long de sa surface. Des spectres ont été mesurés depuis le centre de l'os jusqu'à la région de tissu. La technique de la cartographie permet de faire la mesure d'un spectre Raman à chaque 3  $\mu\text{m}$  à la surface de l'échantillon. Cette technique nous permet de rendre compte de l'évolution des matériaux de synthèse utilisés pour la greffe osseuse, après un certain temps passé au sein de l'organisme animal. En effet, nous allons encore une fois limiter notre étude sur les variations du mode de vibration  $\nu_1$  de l'anion  $\text{PO}_4^{3-}$  en surface de l'échantillon. De plus nous avons effectué une analyse en profondeur de celui-ci par microscopie confocale. Nous voulions voir si à un endroit donné de l'os, le signal dû au mode de vibration  $\nu_1$  de l'anion  $\text{PO}_4^{3-}$  allait varier en fonction de la profondeur.

### ***5.2 Spectroscopie micro-Raman d'une coupe d'os synthétique et de tissu suivant une de ses coordonnées de surface***

Dans la première partie de ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus à l'aide de la technique de la cartographie et mettant en évidence la grande complexité de

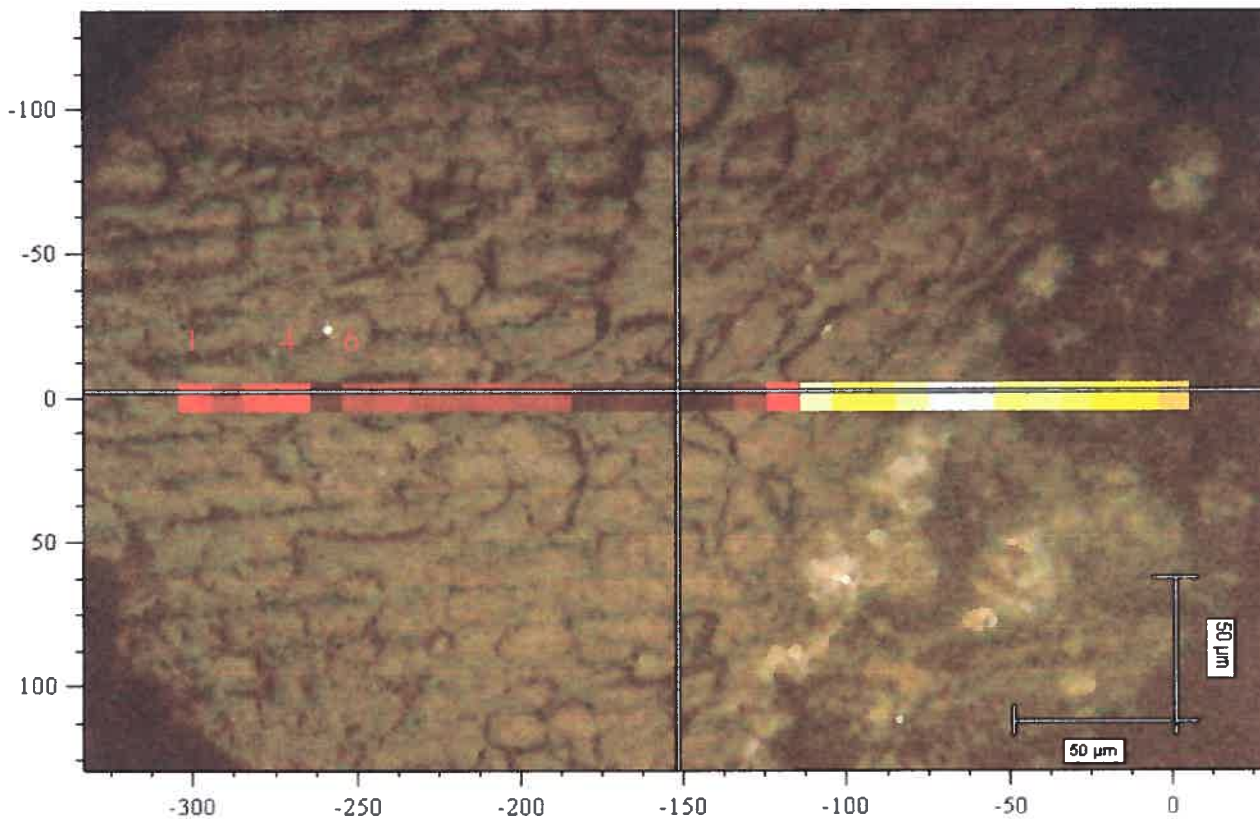
la structure d'un os de synthèse. Pour mieux se rendre compte de l'échantillon avec lequel nous travaillons, nous en avons reconstitué une image grâce à un montage que nous permet de réaliser le logiciel *Wire 2*. Sur cette photo, nous discernons deux différentes zones que nous distinguons de par leur couleur. La partie se situant en haut à gauche de l'image et étant la partie la plus foncée de celle-ci représente l'os de synthèse lui-même qui a été coupé dans sa largeur. L'échantillon au complet nous permet de voir une coupe d'os de forme ronde et de diamètre avoisinant les deux centimètres. L'autre partie que l'on peut distinguer est le tissu osseux. Il se situe en bas à droite de l'image et est de couleur plus claire.



**Figure 5.1:** Photo de l'échantillon coupe d'os et tissu

Lorsque nous effectuons la mesure de spectres micro-Raman le long d'une coordonnée en surface de l'échantillon, nous faisons un agrandissement de la zone que nous voulons étudier. La figure 5.2 est l'agrandissement de la zone de l'échantillon notée 1 sur la vue globale présentée à la figure 5.1. Ensuite nous déterminons la coordonnée selon laquelle les spectres seront mesurés. Sur la figure 5.2, la coordonnée correspond à l'axe

horizontale, et nous enregistrons en tout une trentaine de spectres couvrant ainsi une région en surface de plusieurs centaines de micromètres. Toujours sur cette figure, un spectre correspond à un carré placé sur la coordonnée. Il nous est possible de mesurer des spectres espacés de dix  $\mu\text{m}$  les uns des autres. Nous remarquons qu'il existe des variations en surface visibles à l'œil. Il sera intéressant de voir si ces variations seront reproduites dans les spectres mesurés.

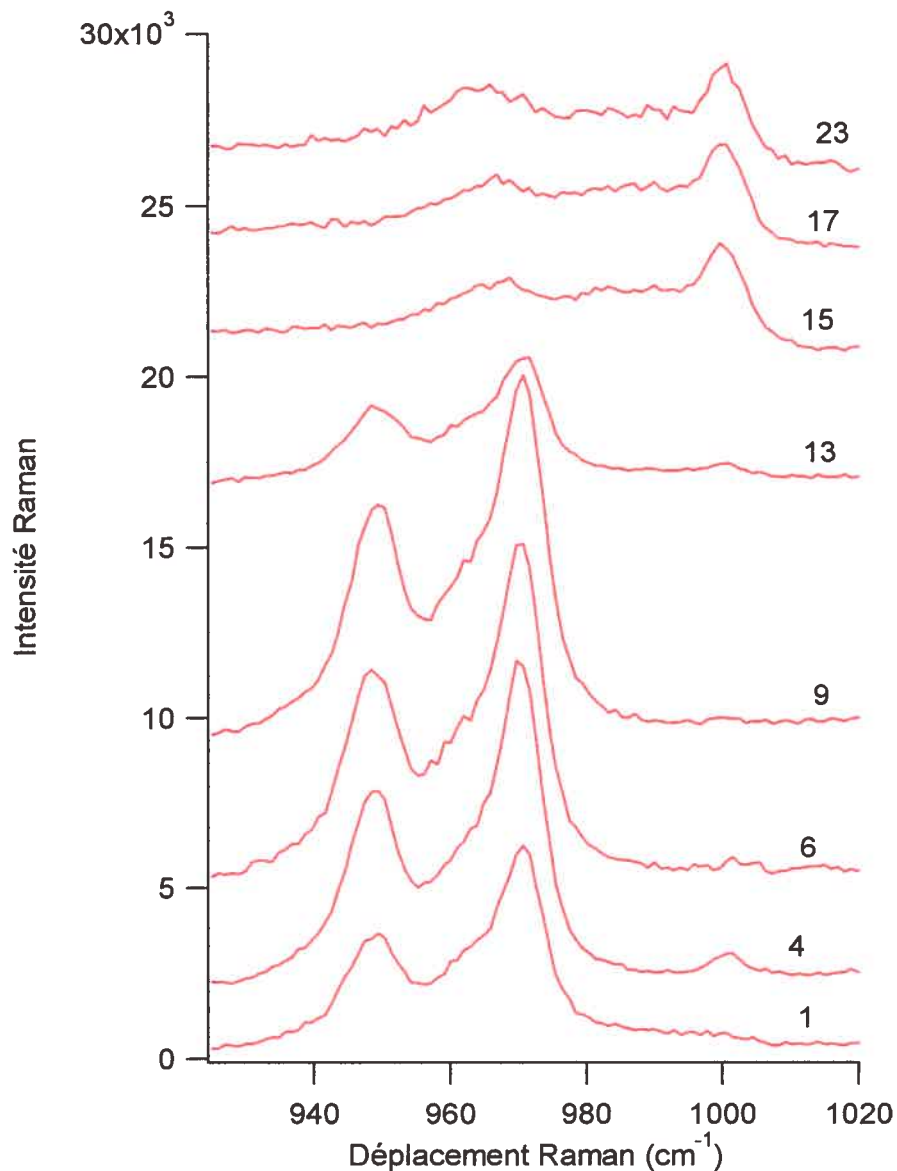


**Figure 5.2:** Image représentant un agrandissement de la zone d'étude 1 à la surface de l'échantillon

Après avoir effectué la mesure des spectres sur la gamme énergétique correspondant au mode de vibration  $\nu_1$ , nous nous apercevons qu'il existe une évolution de ce signal le long de la coordonnée. En effet, les premiers spectres mesurés donnent un signal dont la forme et les valeurs des maxima rappellent celles du  $\beta$ -TCP alors qu'à partir du quinzième spectre, ce signal change de forme et il y a un déplacement énergétique du

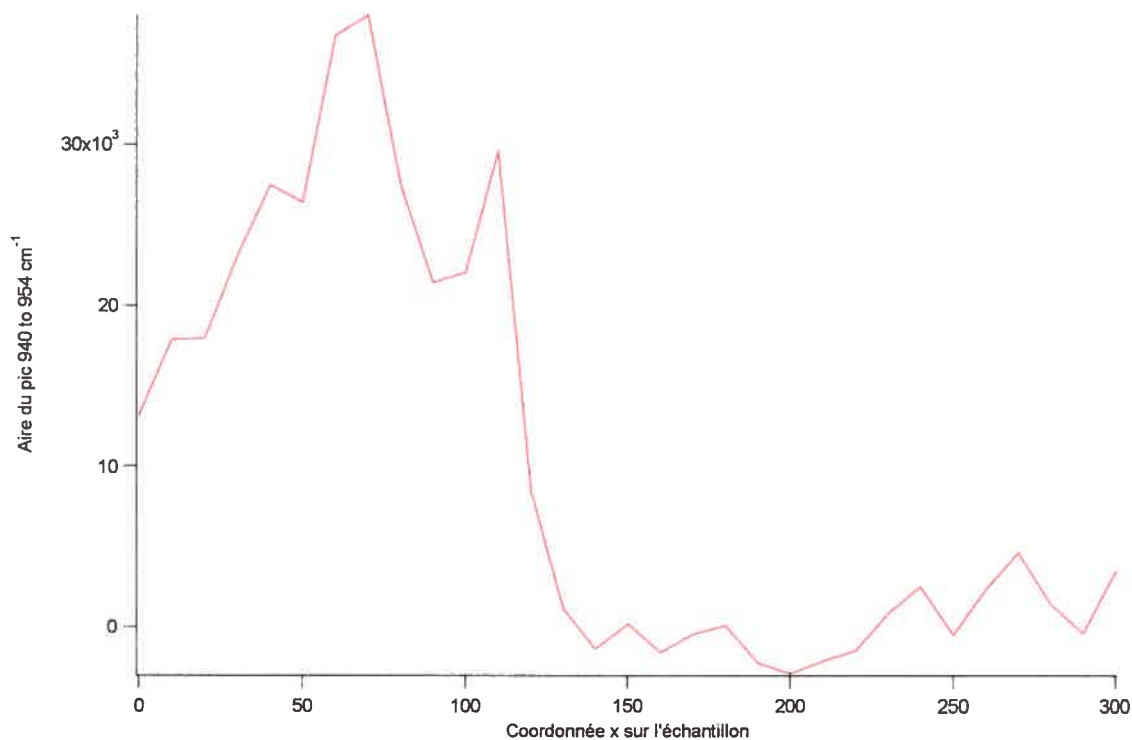


maximum. La variation de ces spectre est présentée à la figure 5.3. Cette variation du signal du mode de vibration  $\nu_1$  le long de la coordonnée traduit un changement dans la composition de notre échantillon. Nous pouvons affirmer que pour les quatorze premiers spectres mesurés, nous sommes en présence d'un certain type d'anion de phosphate alors que nous sommes en présence d'un autre type pour les derniers spectres mesurés. Notre échantillon de coupe d'os de mouton est donc constitué de plusieurs matériaux que l'on trouve dans des zones de quelques centaines de micromètres.



**Figure 5.3:** Spectres mesurés le long d'une coordonnée l'échantillon de coupe d'os et de tissu sur la zone nommée 1.

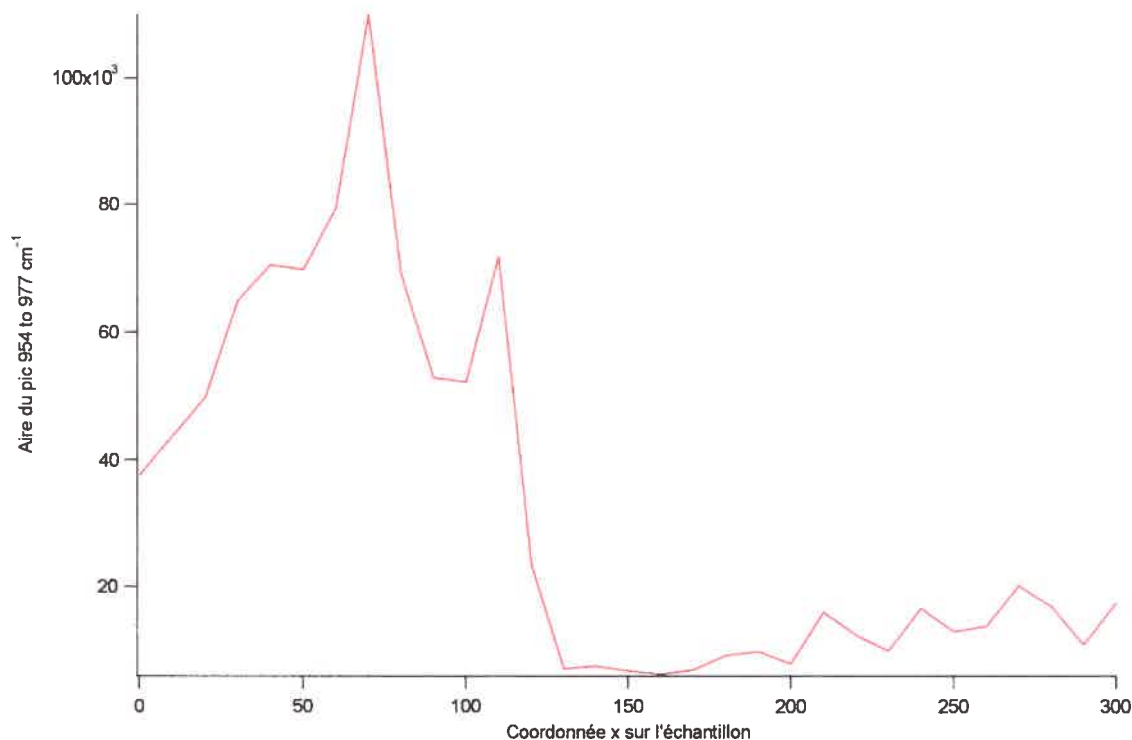
Nous avons réalisé une autre étude qui consiste encore une fois à visualiser la variation du type d'anion de phosphate en fonction de la coordonnée à laquelle nous nous situons sur l'échantillon. Nous avons tracé la variation de l'aire correspondant au signal, ou à une partie du signal en fonction de l'avancement sur la coordonnée. Nous avons choisi trois gammes énergétiques : de  $940$  à  $954\text{ cm}^{-1}$ , de  $954$  à  $977\text{ cm}^{-1}$  et de  $993$  à  $1007\text{ cm}^{-1}$  qui correspondent chacune à la zone énergétique d'un pic d'un type d'anion  $\text{PO}_4^{3-}$ . Pour chacune de ces gammes, nous avons calculé l'aire contenue sous le signal du mode de vibration. Nous avons ensuite porté sur un graphique la valeur de cette aire en fonction de la coordonnée de l'échantillon. Les résultats sont présentés sur les figures 5.4 à 5.6.



**Figure 5.4:** Variation de l'aire du signal du mode de vibration  $\nu_1$  dans la gamme énergétique de  $940$  à  $954\text{ cm}^{-1}$ .

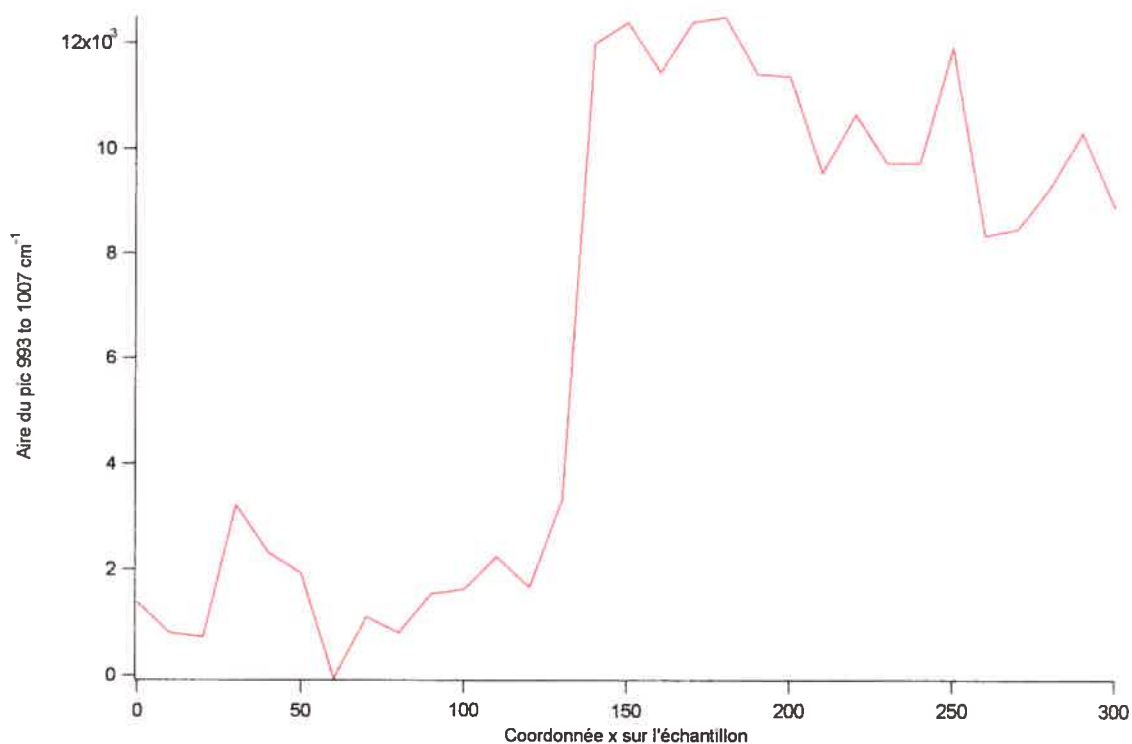
La figure 5.4 nous montre clairement deux parties distinctes. La première partie est délimitée par les spectres 1 à 14. Pour ce dernier spectre, il n'apparaît déjà plus d'intensité dans cette gamme énergétique. Nous remarquons également que, bien que la

cassure entre ces deux parties soit assez abrupte, il y a une diminution progressive de l'aire du signal compris dans cette gamme énergétique. En effet, l'aire calculée pour le douzième spectre est intermédiaire à celles calculée pour les spectres le précédent et le suivant. Nous pouvons alors penser qu'à cet endroit précis de l'échantillon, nous sommes en présence des deux types d'anions de phosphate que l'on a observé jusqu'à présent.



**Figure 5.5:** Variation de l'aire du signal du mode de vibration  $\nu_1$  dans la gamme énergétique de 954 à 977  $\text{cm}^{-1}$ .

La figure 5.5 montre le même comportement de variation de l'aire en fonction de la coordonnée que la figure 5.4. La différence entre les deux est que nous avons calculé l'aire présente sous le signal du mode de vibration  $\nu_1$  à des énergies légèrement supérieures que précédemment. Le fait de retrouver la même variation et que celle-ci se fasse à la même coordonnée indique que nous sommes en présence du même type d'anion  $\text{PO}_4^{3-}$  pour ces deux régions énergétiques étudiées.

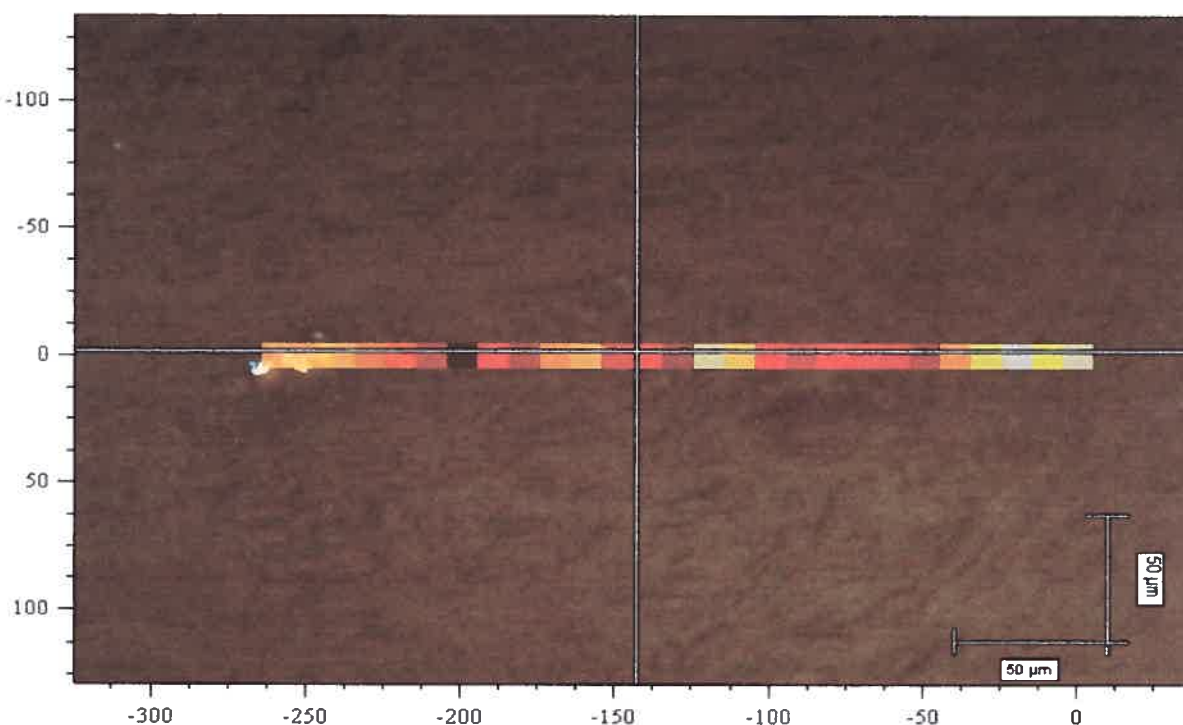


**Figure 5.6:** Variation de l'aire du signal du mode de vibration  $\nu_1$  dans la gamme énergétique de 993 à 1007  $\text{cm}^{-1}$ .

La figure 5.6 montre que l'aire du signal de  $\nu_1$  en fonction de la coordonnée x varie de manière opposée à celle des figures 5.4 et 5.5 présentées ci-dessus. Nous pouvons même parler d'un comportement symétrique. Nous présentons dans cette figure la variation de l'aire sous le signal du mode de vibration  $\nu_1$  et dans la gamme énergétique allant de 993 à 1007  $\text{cm}^{-1}$ . Nous voyons que l'intensité est faible des spectres 1 à 13 et qu'elle augmente à partir du spectre 14 et ce jusqu'à la fin. Ce comportement est donc le contraire de celui observé pour les deux premières gammes énergétiques étudiées. Nous pouvons donc penser qu'à cet endroit, le premier type d'anion  $\text{PO}_4^{3-}$  rencontré n'est pas présent dans cette gamme énergétique. De plus, c'est dans cette gamme énergétique que le deuxième type d'anion apparaît.

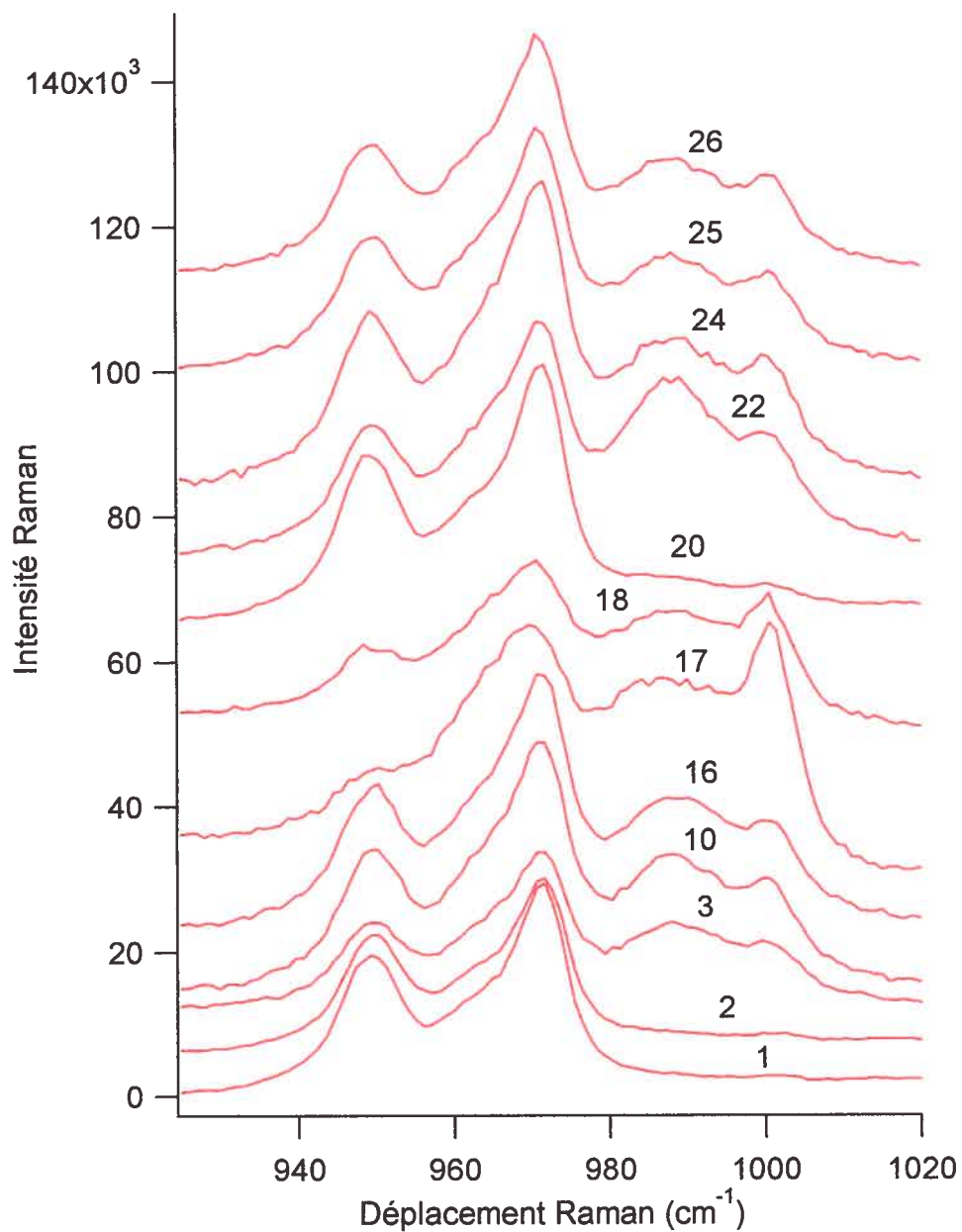
Nous avons réalisé la même étude sur sept autres zones de l'échantillon de coupe d'os et de tissu. Nous allons présenter les résultats obtenus pour la zone 3 à titre illustratif.

La figure 5.7 représente un agrandissement de l'encadré 3 sur la figure 5.1. Ici aussi, nous remarquons à l'œil certaines variations à la surface représentées par des variations légères de couleur. Nous pouvons nous attendre à obtenir des variations dans le signal du mode de vibration  $\nu_1$  de l'anion  $\text{PO}_4^{3-}$ .



**Figure 5.7:** Image représentant un agrandissement de la zone d'étude 3 à la surface de l'échantillon

De même manière que précédemment, nous mesurons une trentaine de spectres le long d'une coordonnée de notre échantillon centré sur la zone d'étude 3. Nous présentons ces spectres dans la figure 5.8.

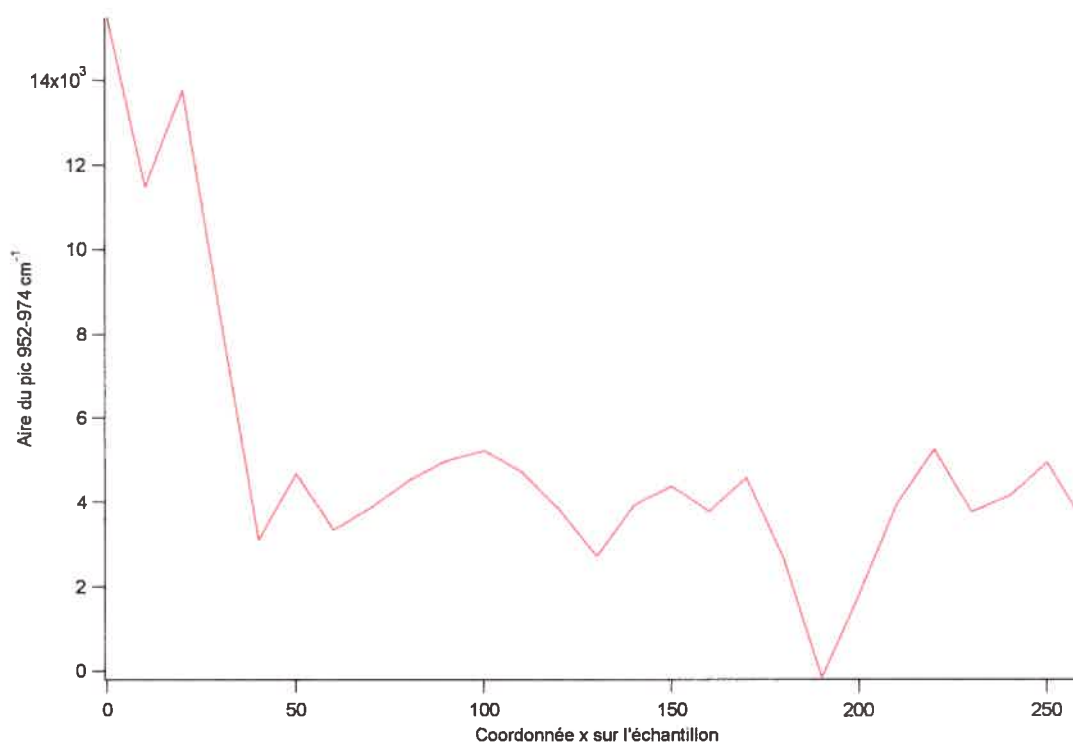


**Figure 5.8:** Spectres mesurés le long d'une coordonnée l'échantillon de coupe d'os et de tissu sur la zone nommée 3. Les intensités du signal ont été modifiées pour une meilleure présentation et sont donc arbitraires.

Nous remarquons que le signal du mode de vibration  $\nu_1$  de l'anion de phosphate varie le long de la coordonnée choisie. Encore une fois, les premiers spectres mesurés donnent un signal qui rappelle la forme du  $\beta$ -TCP et dont les déplacements Raman des maxima correspondent. Dès le troisième spectre, nous apercevons une variation de ce signal, et il

apparaît un nouveau type d'anion dont le signal apparaît à des énergies comprises entre 980 et 1010  $\text{cm}^{-1}$ . En revanche, par rapport à la première étude de ce type présentée plus haut, le premier type d'anion n'a pas disparu.

Pour suivre l'évolution de chacun de ces deux signaux correspondant à deux types d'anions le long de la coordonnée, nous traçons la variation de l'aire du signal centrée sur une certaine gamme énergétique.

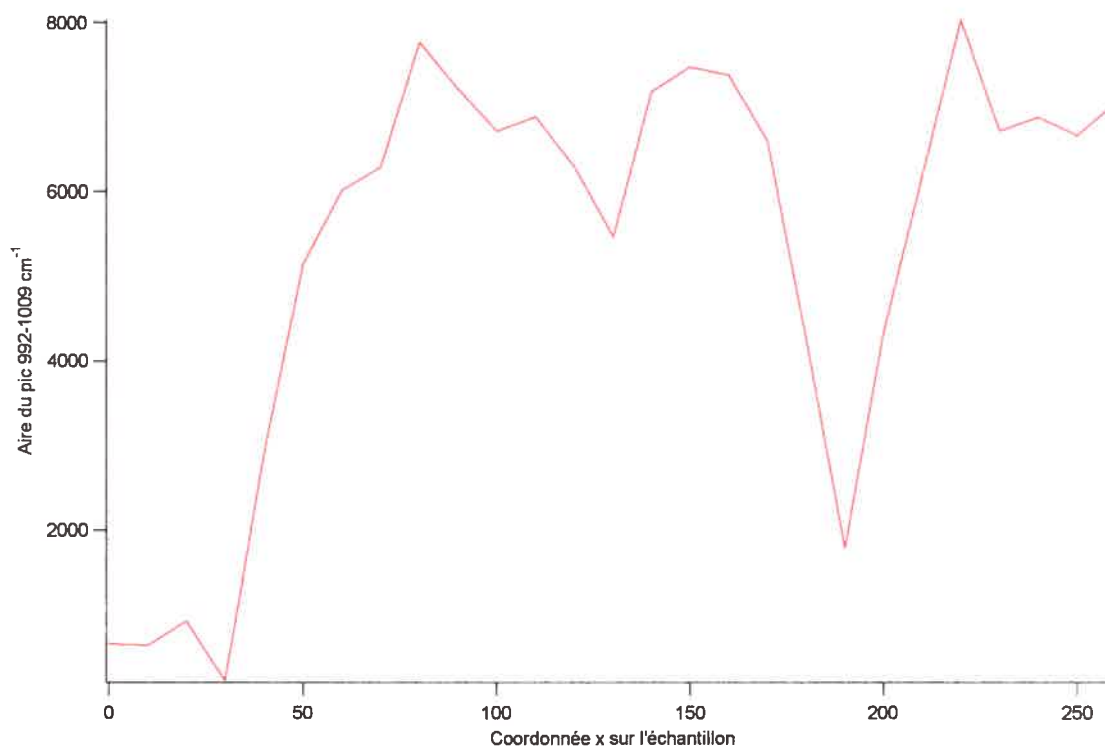


**Figure 5.9:** Variation de l'aire du signal du mode de vibration  $\nu_1$  dans la gamme énergétique de 952 à 974  $\text{cm}^{-1}$ .

La figure 5.9 montre la variation du signal du mode de vibration  $\nu_1$  dans la gamme énergétique de 952 à 974  $\text{cm}^{-1}$ . Nous remarquons que les trois premiers spectres mesurés permettent de calculer des intensités plus élevées que toutes les autres pour cette gamme énergétique. Pour les aires obtenues à partir du cinquième spectre et jusqu'au dernier, nous avons un signal qui est moins intense. Nous pouvons affirmer que pour les trois premiers points de notre coordonnée, nous avons un certain type d'anion, et un second



type pour le reste des points de la coordonnée. La différence par rapport au même type d'expérience montré plus haut, est que le signal a une intensité plus faible pour  $x > 50$  que pour  $x < 50$ . Ceci indique que le long de cette coordonnée, nous passons d'un certain type d'anion de phosphate seul à un mélange des deux types d'anions.



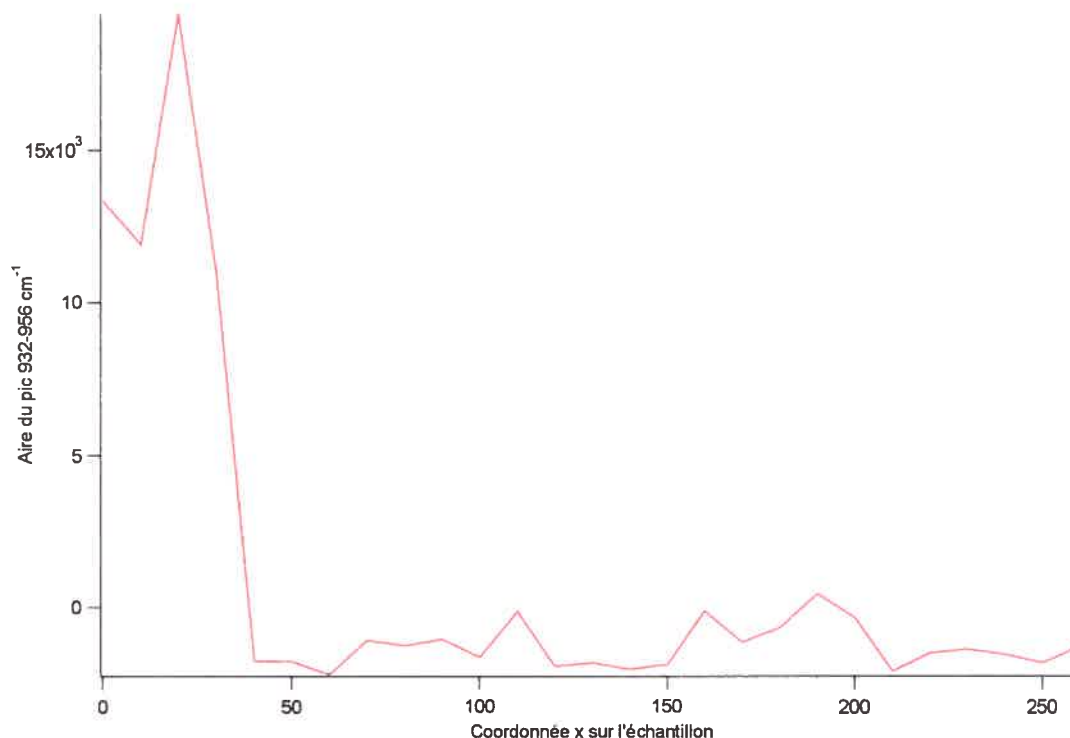
**Figure 5.10:** Variation de l'aire du signal du mode de vibration  $\nu_1$  dans la gamme énergétique de 992 à 1009  $\text{cm}^{-1}$ .

Nous ne voyons pas ou peu d'intensité pour les trois premiers spectres dans cette région énergétique (de 992 à 1009  $\text{cm}^{-1}$ ). Cette région est plus haute en énergie que celle étudiée précédemment, et le premier type d'anion de phosphate n'a pas de signal dans cette région. C'est pourquoi nous avons une intensité nulle pour les premiers points de la figure 5.10.

Nous remarquons que vers le 19<sup>e</sup> point de cette même figure, nous avons une chute d'intensité que nous trouvons également dans la figure 5.9. Cette chute, apparaissant dans les deux profils, indique qu'à ce point de la coordonnée, nous n'avons aucun signal ou un signal très faible correspondant au mode de vibration  $\nu_1$  de l'anion. Nous



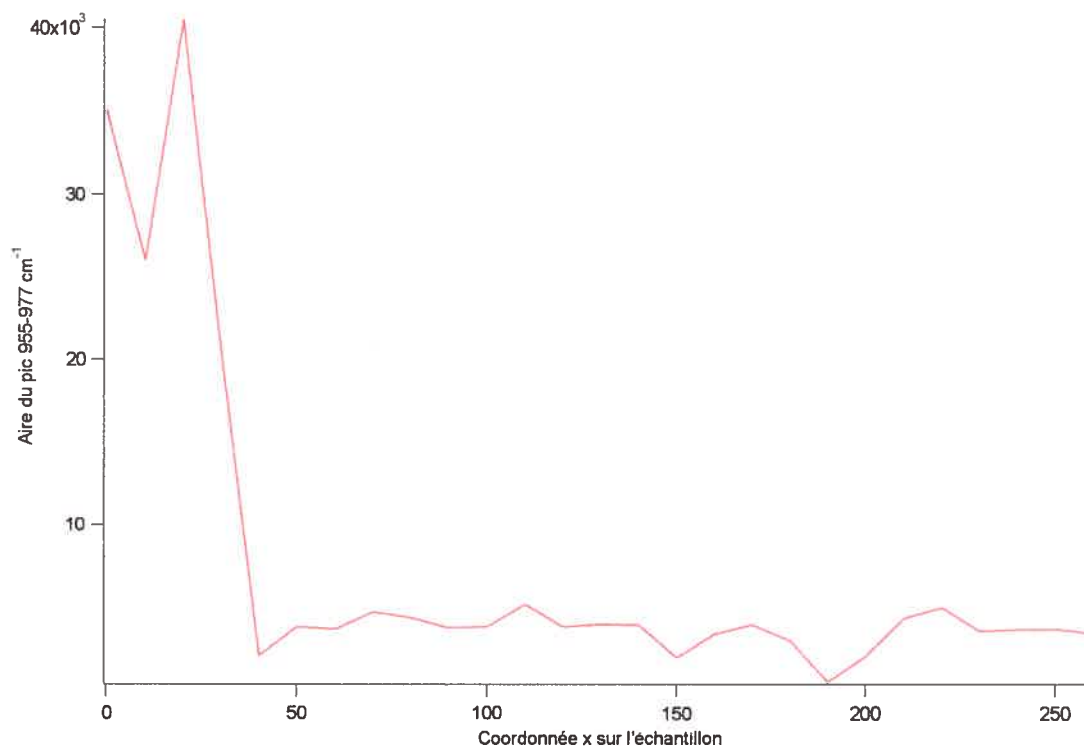
concluons que la zone 3 se situant au début du tissu osseux, il n'y a plus de phosphate à cet endroit.



**Figure 5.11:** Variation de l'aire du signal du mode de vibration  $\nu_1$  dans la gamme énergétique de 932 à 956  $\text{cm}^{-1}$ .

Enfin, les figures 5.11 et 5.12 montrent la variation de l'aire du signal du mode de vibration  $\nu_1$  pour deux gammes énergétiques : de 932 à 956  $\text{cm}^{-1}$  et de 955 à 977  $\text{cm}^{-1}$ . Ces gammes énergétiques correspondent à la plage à laquelle apparaît le signal du mode de vibration  $\nu_1$  du premier type d'anion de phosphate rencontré. Sur cette figure, il apparaît des valeurs d'aires négatives. Ces valeurs dépendent simplement de la référence d'aire qui a été choisi pour pouvoir effectuer ce calcul. Ces valeurs sont donc arbitraires et nous permettent de dégager des variations générales de type d'anion  $\text{PO}_4^{3-}$ .

Les deux figures montrent la même tendance. Pour les trois premiers points de notre coordonnée, nous sommes en présence du premier type d'anion de phosphate, et celui-ci disparaît dès le quatrième point.

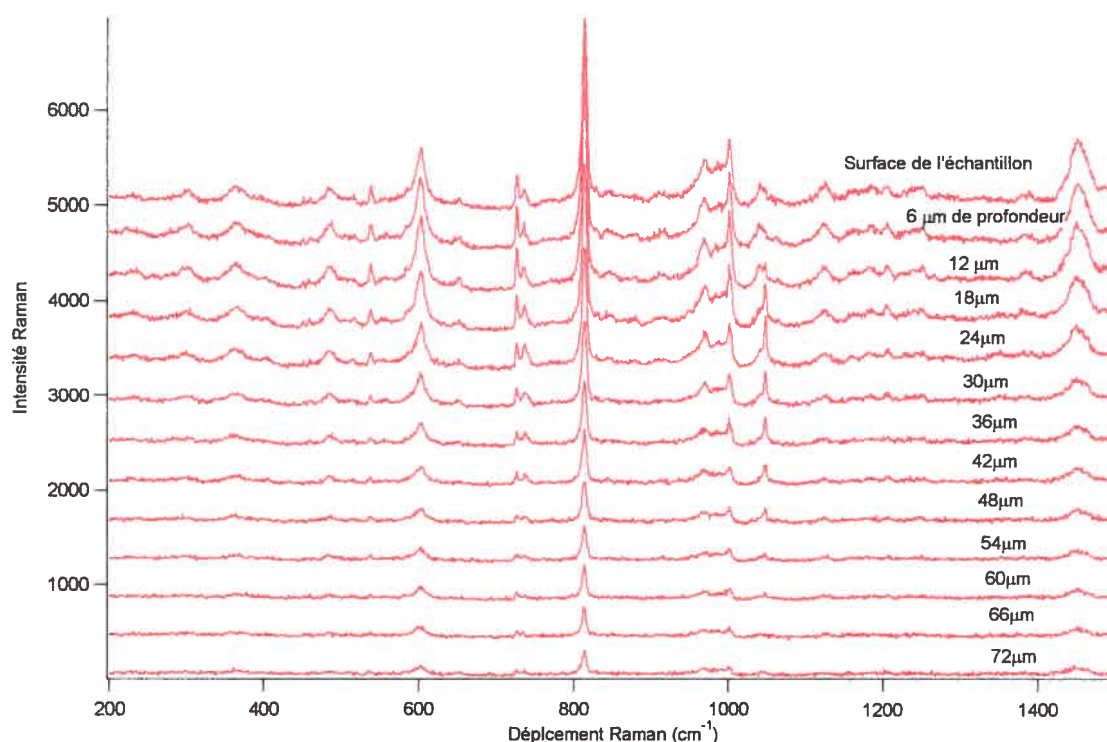


**Figure 5.12:** Variation de l'aire du signal du mode de vibration  $\nu_1$  dans la gamme énergétique de 955 à 977  $\text{cm}^{-1}$ .

Nous notons que sur la figure 5.11 nous avons des aires négatives. Les aires que nous avons déterminées l'ont été directement par le logiciel *Wire2*. Le logiciel prend comme référence le premier spectre dont il doit calculer l'aire. Donc si nous avons au fil des spectres que nous mesurons des variations importantes dans la ligne de base, ce qui risque d'arriver en vue de la complexité de notre échantillon, il est possible que l'aire calculée pour certains spectres soit inférieure à 0. Nous ne portons que peu d'importance à ce phénomène car ce qu'il était important d'observer dans ces profils est la variation nette de l'intensité de l'aire en fonction de la coordonnée, ce qui a pu être réalisé.

### 5.3 : Étude confocale : Spectroscopie micro-Raman d'une coupe d'os synthétique et de tissu suivant la profondeur de l'échantillon

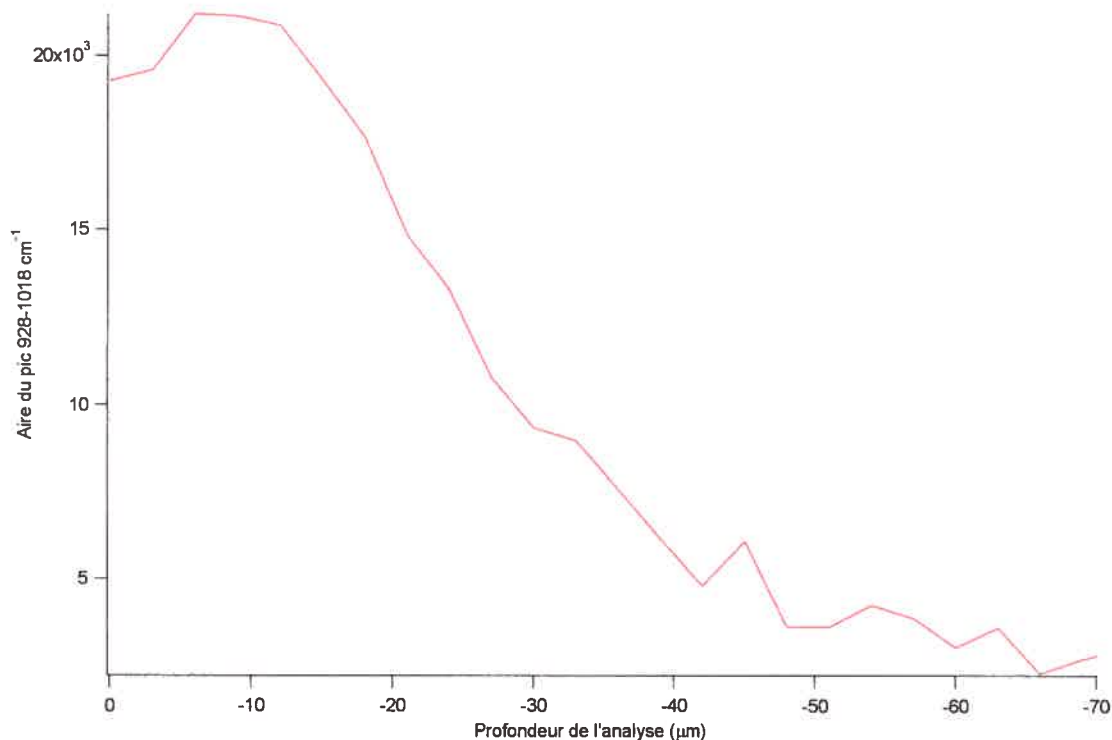
La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de la variation du signal du mode de vibration  $\nu_1$  en fonction de la profondeur de l'échantillon. Il nous importe ici de savoir si notre échantillon est homogène selon sa coordonnée de profondeur (coordonnée  $z$ ). Nous sommes capables d'enregistrer des spectres en profondeur distants les uns des autres de 3 micromètres.



**Figure 5.13:** Évolution du spectre de l'échantillon coupe d'os et de tissu en fonction de la profondeur.

Nous commençons par mesurer un premier spectre de notre échantillon en surface et obtenons un premier signal sur une grande gamme énergétique (200 - 1500  $\text{cm}^{-1}$ ). Ensuite, après avoir programmé la spectromètre, celui-ci va focaliser la raie d'excitation à 3 micromètres sous sa surface. Cette opération se renouvelle autant de fois que les spectres obtenus nous donnent un signal visible. Nous présentons ces spectres dans la figure 5.13 et y avons mis des spectres espacés de 6 micromètres pour une plus grande

clarté. Nous voyons que plus le spectromètre focalise en profondeur, moins le signal obtenu est intense.



**Figure 5.14:** Variation de l'aire du signal du mode de vibration  $\nu_1$  dans la gamme énergétique de 928 à 1018  $\text{cm}^{-1}$ .

Pour mieux se rendre compte de la perte d'intensité du signal en fonction de la profondeur, nous traçons la figure 5.14 mettant en relation l'aire du signal de notre spectre dans la région 928 à 1018  $\text{cm}^{-1}$  en fonction de la profondeur. Cette figure montre clairement une diminution progressive du signal en fonction de la profondeur.

En bilan, les deux techniques utilisées que sont celles de la cartographie et de l'étude confocale permettent d'étudier des surfaces hétérogènes et de suivre l'évolution de sa constitution en fonction de certaines coordonnées.

## Conclusion générale

---

Ce mémoire présente une étude de spectroscopie micro-Raman détaillée pour plusieurs phosphates de calcium. Nous avons analysé les modes de vibration  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ , et  $\nu_4$  pour l'hydroxyapatite et pour les formes  $\alpha$ -TCP et  $\beta$ -TCP. Cette étude fine consiste à répertorier les fréquences de vibration précises de chaque mode, obtenue en reproduisant les spectres expérimentaux à l'aide de fonctions de Voigt. Nous avons varié le point d'impact du laser d'excitation à la surface de l'échantillon pour comparer des spectres mesurés à différents endroits. Nous avons également répertorié pour chacun des modes analysés les intensités relatives ainsi que les largeurs à mi-hauteur. Toutes ces analyses ont pour but de référencer chaque composé en lui créant une identité vibrationnelle propre. Ces données constituent une étape préalable à l'analyse de composés hétérogènes utilisés dans la confection de matériaux osseux.

Nous avons également, pour les trois composés principaux, étudié la variation du mode de vibration  $\nu_1$  en fonction de la température. Nous avons vu qu'un spectre vibrationnel obtenu à basse température (-190 °C) est plus résolu qu'un spectre mesuré à température ambiante. Cela a permis dans certains cas de clarifier des systèmes de bandes. Les variations des fréquences de vibration avec la température sont très petites.

La variation de la fréquence du mode de vibration  $\nu_1$  en fonction de la pression a été étudiée. Nous avons comparé nos résultats avec ceux de la littérature pour l'hydroxyapatite, alors que ce type d'étude est nouveau pour les composés  $\alpha$ -TCP et  $\beta$ -TCP. Cette étude couplée à celle de la variation de température a pu nous informer sur la présence ou l'absence de transitions de phase pour ces trois composés en fonction de ces perturbations. Nous avons remarqué des différences considérables dans la réaction aux perturbations pour les trois composés. Par la suite, il faudra examiner s'il y a des différences de comportement en fonction de la préparation de ces matériaux, par exemple pour différents traitements thermiques.

Enfin, nous avons effectué un premier essai d'appliquer la cartographie Raman. Cette technique, encore peu répandue, permet l'analyse vibrationnelle fine de la surface d'un échantillon. L'approche peut être utilisée pour différencier des composés ayant subi différents traitements, ou obtenus par différentes voies de synthèse. La microscopie confocale a également été utilisée pour mesurer des spectres micro-Raman suivant la profondeur de l'échantillon. Dans le futur, il est envisageable de faire l'analyse vibrationnelle de ces matériaux, simples ou d'autres hétérogènes, «in situ». Nous pourrions alors suivre dans le temps les variations vibrationnels du substitut de l'os au contact de tissu.

## Bibliographie

---

1. Davis TS, Kreidler ER, Parodi JA, Soules TF: J. Luminescence 1971; 4 : 48-62
2. Mazelsky R, Ohlmann RC, Steinbruegge K : J. Electrochem. Soc. Solid State Sci. 1968; 115: 68-70
3. Müller A, Krebs B: J. Mol. Spectrosc. 1967; 24: 180-198
4. Elliott JC, Structure and Chemistry of the Apatites and other Calcium Orthophosphates: 1994; Elsevier
5. Boechat BC, Eon JG, Malta-Rossi A, André de Castro Perez C, Aguiar de Salva San Gil R: Phys. Chem. Chem. Phys. 2000; 2: 4225-4230
6. Fowler BO, Moreno EC, Brown WE: Arch. Oral. Biol. 1966; 11: 477-492
7. Berry EE, Baddiel CB: Spectrochim. Acta 1967; 23A: 1781-1792
8. Šoptrajanov B, Petrov I: Croatia Chem. Acta 1967; 39: 37-45
9. Casciani FS, Condrate RA: Second conference on phosphorus compounds, Boston 1980, Paris, IMPHOS, 1980: 175-190
10. Fowler BO, Markovic M, Brown WE: Chem. Mater. 1967; 24: 317-327
11. Yesinowski JP, Eckert H: J. Am. Chem. Soc. 1987; 109: 6274-6282
12. Moore GE: Am. J. Sc. 1865; 39: 43-44
13. Borggreven JPM, Driessens FCM, Dijk JW: Arch. Oral Biol. 1986; 31: 139-144
14. Neuman WF, Neuman MW: Chem. Rev. 1953; 53: 1-45
15. Beevers CA: Acta Cryst. 1958; 11: 273-277
16. Jones DW, Smith JAS: J. Chem. Soc. 1962; 1414-1420
17. Berry EE, Baddiel CB: Spectrochim. Acta 1967; 23A: 2089-2097
18. Petrov I, Šoptrajanov B, Fuson N, Lawson JR: Spectrochim Acta, Part A, 1967; 23A: 2637-2646
19. Casciani F, Condrate RA: Spectrosc. Lett. 1979; 12 : 699-713
20. Rothwell WP, Waugh JS, Yesinowski JP : J. Am. Chem. Soc. 1980; 102: 2637-2643
21. Miquel JL, Facchini L, Legrand AP, Marchandise X, Lecouffe P, Chanavaz M, Donazzan M, Rey C, Lemaître J : Clinical Mat. 1990; 5 : 115-125

22. Shepard CU: Am. J. Sci. 1882;23:400-405
23. Muenzenberg KJ, Gebhardt M: Clin. Orthop. Rel. Res. 1973; 90: 271-273
24. Dickens B, Bowen SS, Brown WE: Acta Cryst. 1972; B28: 797-806
25. Catti M, Ferraris G, Mason SA : Acta Cryst. 1980; B36 : 254-259
26. Egan EP, Wakefield ZT : J. Chem. Egin. Data 1964; 9: 541-544
27. Petrov I, Soptrajanov B, Fuscon N, Lawson JR: Spectrochim. Acta Part A 1967; 23A: 2637-2646
28. Casciani F, Condrate RA : J. Solid State Chem. 1980; 34 : 385-388
29. Trömel G : Mitt. Kaiser-Wilhelm Inst. Eisenforsch. Düsseldorf 1932; 14 : 25-34
30. Nurse RW, Welch JH, Gutt W : J. Chem. Soc. 1959; 1077-1083
31. Rowles ST: Bull. Soc. Chim. Fr. 1968; 1797-1882
32. Von Vahl J, Höhling HJ, Franck RM: Arch. Oral. Biol. 1964; 9: 315-320
33. Kodaka T, Debari K, Abe M: Caries Res. 1992; 26 : 69-76
34. Mathew M, Schroeder LW, Dickens B, Brown WE : Acta Cryst. 1977; B33: 1325-1333
35. Dickens B, Schroeder LW, Brown WE: J. Solid State Chem. 1974; 10: 232-248
36. Mackay AL: Acta Cryst. 1953; 8: 568-570
37. Süsse P, Buerger MJ: J. Krist. 1970; 131: 161-174
38. Jillavenkatesa A, Condrate RA : Spectrosc. Lett. 1998; 31: 1619-1634
39. Lehr JR, Brown EH, Frazler AW, Smith JP, Trasher RD: Chem. Engin. Bull. Muscle Shoals, Tennessee Valley Authority. 1967; 6.
40. Legeros RZ, Dacusli G, Kijkowska R, Kerebel B: Magnesium in Health and Disease. John Libbey, 1989, 11-19.
41. Terpstra RA, Driessens FCM, Schaeken HG, Verbeeck RMH: Anorg. Allg. Chem. 1983; 507: 206-212
42. Hilgenstock G: Stähl u Tisen 1883; 3: 498
43. Brown WE, Epstein EF, J. Res. Natn. Bur. Stand. 1965; 69A : 547-551
44. Chapman AC, Thirlwell LE: Spectrochim Acta 1964; 20: 937-947
45. Termine JD, Eanes ED: Calcif. Tissue Res. 1972; 10: 171-197
46. Mitchell L, Faust GT, Hendricks SB, Reynolds DS: Am. Miner. 1943; 28: 356-371



47. Elliott JC, Mackie PE, Young RA: Science 1973; 180: 1055-1057
48. Bauer M, Dissertation, Fakultat Fur Physik, Universitat Karl Srue, 1991
49. Van Res HB, Mangeot M, Kostinen E : Mater. Res. Bull. 1973; 8 : 1307-1310
50. O'Shea DC, Bartlett ML, Young RA : Arch. Oral Biol. 1974; 19: 995-1006
51. Fowler BO: Inorg. Chem. 1974; 13: 194-207
52. Nelson DGA, Williamson BE: Aust. J. Chem. 1982; 35: 715-727
53. Blakeslee KC, Condrate RA: J. Am. Chem. Soc. 1971; 54: 559-563
54. Yersin H, Trumbach D, Wiedenhofer H; Inorg. Chem. 1999; 38: 1411-1415
55. Schreier F: J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 1992; 48: 743-762
56. Humlicek J: J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 1982; 27: 437-444
57. Armstrong B.H: J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 1967; 7: 61-88
58. Xu J, Gilson D, Butler IS, Stangel I: J. Biomed. Mat. Res. 1996; 30: 239-244
59. Smith RJ, Shen Y, Bray KL: J. Phys. Cond. Mat. 2002; 14: 461-469
60. de Carmejane O, Morris MD, Davis MK, Stixrude L, Tecklenburg M, Rajachar RM, Kohn DH: Calcif. Tissue Int. 2005; 76: 207-213